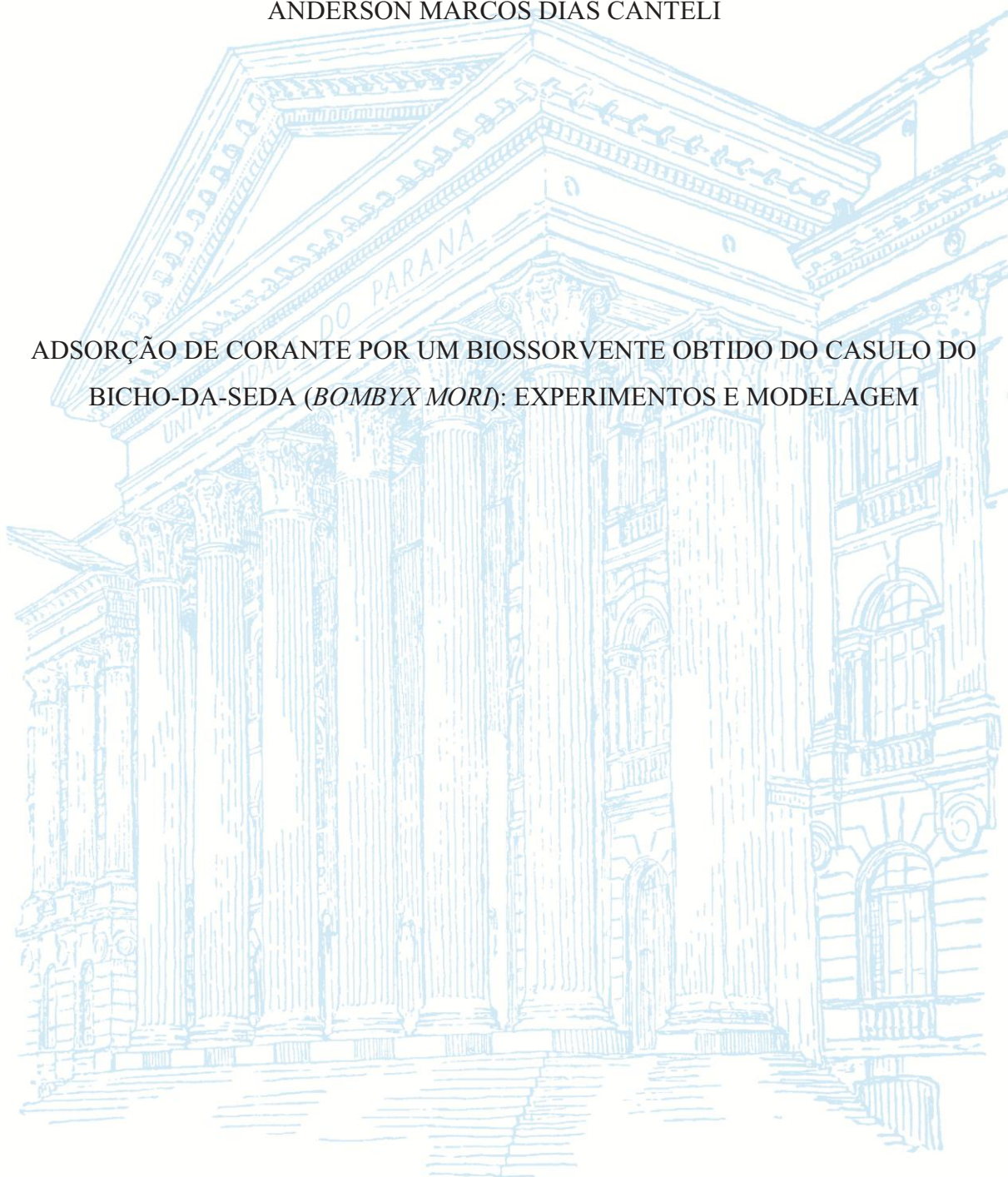


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI

ADSORÇÃO DE CORANTE POR UM BIOSORVENTE OBTIDO DO CASULO DO  
BICHO-DA-SEDA (*BOMBYX MORI*): EXPERIMENTOS E MODELAGEM



Curitiba

2018

ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI

ADSORÇÃO DE CORANTE POR UM BIOSSORVENTE OBTIDO DO CASULO DO  
BICHO-DA-SEDA (*BOMBYX MORI*): EXPERIMENTOS E MODELAGEM

Tese apresentada ao programa de Pós- graduação em Engenharia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer.  
Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll

Curitiba

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

C229a

Canteli, Anderson Marcos Dias

Adsorção de corante por um bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (Bombyx Mori):  
experimentos e modelagem / Anderson Marcos Dias Canteli. – Curitiba, 2018.  
253 p. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos , 2018.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer.

Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll.

1. Bioissorvente. 2. Amarelo tartrazina. 3. Matlab. 4. Modelagem. 5. Avaliação estatística.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Voll, Fernando Augusto Pedersen.  
IV. Título.

CDD: 664.062

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI**, intitulada: **ADSORÇÃO DE CORANTE POR UM BIOSSORVENTE OBTIDO DO CASULO DO BICHO-DA-SEDA (*BOMBYX MORI*): EXPERIMENTOS E MODELAGEM**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de Doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 02 de Março de 2018.

  
AGNES DE PAULA SCHEER(UFPR)  
(Presidente da Banca Examinadora)

  
LUCIANA IGARASHI MAFRA(UFPR)

  
LUIZ FERNANDO LIMA LUZ JUNIOR(UFPR)

  
VITOR RENAN DA SILVA(UFPR)

  
GUILHERME LUIZ DOTTO(UFSM)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por fornecer saúde necessária durante esses quatro anos para conduzir este trabalho.

Aos meus pais e minha irmã pelo apoio durante toda esta caminhada.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Agnes de Paula Scheer pelos valiosos ensinamentos, pela construtiva troca de ideias, pelo empenho, dedicação e especial paciência durante esta jornada.

Ao meu Co-orientador Fernando Augusto Pedersen Voll, pelos valiosos ensinamentos, pela construtiva troca de ideias, pelo empenho, dedicação e paciência, especialmente quanto ao auxílio quanto aos ajustes dos modelos.

Ao Prof. Dr. Vitor Renan da Silva, pela ajuda e apoio em vários momentos desta jornada, contribuindo com inúmeras sugestões.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Igarashi-Mafra por todo o apoio durante todos estes anos.

Aos professores que contribuíram para o trabalho durante os exames de qualificação e defesa, Luciana Igarashi-Mafra, Tirzhá Lins Porto Dantas, Myriam Lorena M. Navarro Cerutti Vitor Renan Da Silva, Luiz Fernando de Lima Luz Jr. e Guilherme Luiz Dotto.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho. A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Às amigas Manoela, Luana, Sarah, Raquel e Priscila, pelos bons tempos.

Aos colegas do EMULTEC.

Aos bons amigos Dani, Dani, Érika, João, Heron, Elaine e Giovanna, pelos momentos de descontração e a todo o auxílio.

À Nay pela grande amizade e auxílio, especialmente nos momentos mais difíceis.

À Sheila por toda ajuda no laboratório e especialmente pelas longas conversas.

À Aline pela paciência e grande ajuda no final do trabalho.

À Murilo Gun, por me mostrar um novo caminho.

À Alexandra Asanovna Elbakyan que facilitou o acesso a diversas fontes inestimáveis para o desenvolvimento desta tese.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

"As flores brotam, e morrem..  
As estrelas brilham, mas um dia se apagarão...  
Tudo morre...  
A terra, o sol, a Via Láctea e até mesmo todo  
este universo não é exceção!  
Comparado a isto,  
a vida do homem é tão breve e fugida quanto  
um piscar de um olho...  
Neste curto Instante,  
os homens nascem, riem, choram,  
Lutam, sofrem,  
Festejam, lamentam,  
odeiam pessoas e amam outras!  
Tudo é transitório...  
E em seguida,  
Todas caem no sono eterno chamado morte..."

*Masami kurumada*

"Pateta! Chorão! Desbocado! Beliscão!  
Obrigado."

*J K Rowling*

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade de um bioissorvente, obtido do casulo do bicho-da-seda (*Bombyx mori*), para a remoção do corante Amarelo Tartrazina presente em solução diluída. Para tanto, foi realizada uma otimização de parâmetros experimentais em batelada, além de obter as cinéticas de adsorção, isotermas de adsorção, curvas de ruptura, e um estudo de dessorção tanto em batelada como em leito fixo. Concomitantemente, foi desenvolvida uma rotina de regressão de modelos comumente utilizados pela literatura em ambiente Matlab, com o intuito de verificar se o ajuste foi significativo (95% de confiança) e ranquear os modelos, identificando aquele considerado como o mais provável de ser a melhor representação dos dados experimentais. A partir desta rotina, desenvolveu-se um programa de computador específico para avaliar os modelos de adsorção em batelada, denominado CAVS/batch adsorption. O bioissorvente obtido apresentou estabilidade térmica da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C. Contudo, este não apresenta micro e meso poros. O estudo de otimização revelou que meios ácidos promovem a adsorção do corante no bioissorvente. Os resultados obtidos indicaram uma redução do tempo para que o sistema entrasse em equilíbrio com o aumento da temperatura. O aumento na temperatura impactou negativamente as interações adsorvato-adsorvente, tendo sido obtido maiores desvios experimentais em altas temperaturas. O modelo de Elovich representou satisfatoriamente os dados experimentais, indicando uma similaridade com adsorção química do corante no bioissorvente. A capacidade de saturação do bioissorvente foi de 70 mg g<sup>-1</sup>, sendo que o estudo de modelagem indicou a formação de mais de uma camada adsorvida. As curvas de ruptura foram obtidas variando parâmetros operacionais como vazão de alimentação, altura do leito e concentração de alimentação. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção no leito fixo foi de aproximadamente de 50 mg g<sup>-1</sup>, o que corresponde a 75% da capacidade máxima obtida nos experimentos em batelada. O tamanho da zona de transferência de massa foi, em média, de 49 mm. O estudo de dessorção indicou que meios básicos favorecem o processo de dessorção, sendo possível dessorver todo o AT adsorvido em leito fixo com apenas 10% do tempo necessário para saturar o leito. O bioissorvente foi testado quanto a capacidade de regeneração em leito fixo, sendo possível realizar três ciclos de adsorção/dessorção sem perda significativa de eficiência. Foi realizado um estudo de modelagem das curvas de ruptura, sendo obtido que o modelo estatístico de Yan foi o que melhor representou os pontos experimentais, contudo, foi o modelo de Bohart-Adams que conseguiu prever com maior precisão a capacidade de adsorção do leito. O modelo de Wolborska foi considerado como adequado para prever a ruptura do leito. O bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda apresentou resultados promissores para a remoção do corante em fase aquosa, tanto em batelada como em leito fixo.

Palavras-chave: Bioissorvente. Amarelo tartrazina. Matlab. Modelagem. Avaliação estatística.



## ABSTRACT

The aim of this work was to study the biosorbent viability, obtained from the cocoon of the silkworm (*Bombyx mori*), to remove Yellow Tartrazine present in diluted aqueous solution. For that, an optimization of batch experimental parameters was carried out, besides adsorption kinetics, adsorption isotherms, breakthrough curves, and a desorption study in batch and fixed bed. Concurrently, a regression routine was developed to fit several adsorption models in Matlab environment in order to verify if the adjustment was significant (95% confidence) and to rank the models, identifying the one considered as the most likely to be the best representation of experimental data. From this routine, a computer program was developed to evaluate the batch adsorption models, called CAVS/batch adsorption. The obtained biosorbent showed thermal stability from room temperature to approximately 200 °C. However, it does not have micro and meso pores. The optimization study revealed that acid media promoted the dye adsorption in the biosorbent. The obtained results indicated a reduction in the time needed for the system to achieve equilibrium with a increase in the temperature. The same increase in temperature negatively impacted the adsorbate-adsorbent interactions, and higher experimental deviations were obtained at high temperatures. The Elovich model satisfactorily represented the experimental data, indicating a similarity with chemical adsorption of the dye in the biosorbent. The biosorbent capacity was 70 mg g<sup>-1</sup>, and the modeling study indicated the formation of more than one adsorbed layer. The rupture curves were obtained by varying operational parameters such as feed flow, bed height and feed concentration. The results indicated that the adsorption capacity in the fixed bed was approximately 50 mg g<sup>-1</sup>, which corresponds to 75% of the maximum capacity obtained in the batch conditions. The size of the mass transfer zone was, on average, 49 mm. The desorption study indicated that the basic media favors the desorption process, and it is possible to desorb all the yellow tartrazine adsorbed in fixed bed with only 10% of the time necessary to saturate the bed, with the same operational conditions. The biosorbent was tested for the capacity of regeneration in fixed bed, being possible to realize three cycles of adsorption / desorption without significant efficiency losses. A modeling study of the breakthrough curves was performed, and the Yan model was the one which best represented the experimental points. However, it was the Bohart-Adams model that was able to predict with higher accuracy the bed adsorption capacity. The Wolborska model was considered adequate to predict bed rupture. The biosorbent obtained from the cocoon of the silkworm showed promising results for the removal of the dye in the aqueous phase, both in batch and fixed bed.

Keywords: Biosorbent. Yellow tartrazine. Matlab. Modeling. Statistical evaluation.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – ETAPAS DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	36
FIGURA 2.2 – RELAÇÃO ENERGÉTICA ENTRE QUIMIOSSORÇÃO E FISIOSSORÇÃO.....	37
FIGURA 2.3 – TIPOS DE ISOTERMAS .....	43
FIGURA 2.4 – CURVA DE RUPTURA GENÉRICA COMPARADA À POSIÇÃO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA. ....	50
FIGURA 2.5 – CÁLCULO DA CAPACIDADE DA COLUNA. ....	51
FIGURA 2.6 – ELEMENTO DE UM LEITO FIXO. $V$ = VELOCIDADE DA CORRENTE; $Z$ = ALTURA DO LEITO; $\varepsilon$ = POROSIDADE DO LEITO. ....	53
FIGURA 2.7 – COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO COM DADOS EMPÍRICOS ENTRE OS VALORES CALCULADOS PARA $Y$ PARA AS EQUAÇÕES DOS MODELOS DE LEITO FIXO NA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ENTRADA NO LEITO. (A) $C_1 = 1$ ; (B) $C_1 = 10$ ; (C) $C_1 = 100$ ; (D) DIFERENTES VALORES DE $n_f$ PARA O MODELO DE CLARK .....	65
FIGURA 3.1 – MAPA MENTAL RESUMIDO DA SEQUÊNCIA DAS ETAPAS ADOTADAS PARA RESPONDER AOS OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA TESE.....	77
FIGURA 3.2 – ESTRUTURA QUÍMICA DO AMARELO TARTRAZINA. ....	78
FIGURA 3.3 – DIÂMETRO DE PARTÍCULA AVALIADO PARA A REMOÇÃO DE AT PELO BIOSSORVENTE (6 mm, 3 mm e 1,5 mm). ....	84
FIGURA 3.4 – DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL .....	88
FIGURA 3.5 – BANCADA EXPERIMENTAL ADOTADA NOS EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO. ....	89
FIGURA 3.6 – LEITO EMPACOTADO COM O BIOSSORVENTE EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	89
FIGURA 4.1 – MAPA MENTAL DO PROGRAMA CAVS/batch adsorption. ....	105
FIGURA 5.1 – CURVA DE TGA DO BIOSSORVENTE NAS DISTINTAS ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	106
FIGURA 5.2 – TERMOGRAMA DSC DO BIOSSORVENTE APÓS ETAPAS DE ADSORÇÃO. ....	108

FIGURA 5.3 – PERFIL TÉRMICO DO BIOSSORVENTE QUANDO SUBMETIDO A CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO. ....	108
FIGURA 5.4 – REMOÇÃO DO AT EM DIFERENTES ADSORVENTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH ( <i>mbiossorvente</i> = 50 mg; <i>msolução</i> = 50 mL; <i>r</i> = 150 rpm; <i>T</i> = 20 °C; <i>t</i> = 120 min <i>C</i> 0 = 50 mg L <sup>-1</sup> E pH = 3 OU 11.). ....	110
FIGURA 5.5 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DOS FATORES PH E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO, PARA A RESPOSTA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO, UTILIZANDO UM DCCR. ....	113
FIGURA 5.6 – CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE. <i>mbiossorvente</i> = 15 mg; <i>msolução</i> = 30 mL; <i>r</i> = 160 rpm; <i>T</i> = 20-40 °C; <i>t</i> = 5 min - 72 horas, <i>C</i> 0 = 20 mg L <sup>-1</sup> , pH = 2,1 e <i>D</i> = 1,5 mm. ....	115
FIGURA 5.7 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 20 °C ....	116
FIGURA 5.8 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 30 °C ....	116
FIGURA 5.9 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 40 °C. ....	117
FIGURA 5.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 20 °C. ....	122
FIGURA 5.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 30 °C. ....	122
FIGURA 5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 40 °C. ....	123
FIGURA 5.13 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIOSSORÇÃO DO AT A 20 °C (95% DE CONFIANÇA). ....	123
FIGURA 5.14 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH E ELOVICH SIMPLIFICADO AJUSTADO AOS DADOS	

EXPERIMENTAIS DE BIOSSORÇÃO DO AT A 30 °C (95% DE CONFIANÇA). .....	124
FIGURA 5.15 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH E PSEUDO SEGUNDA-ORDEM AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIOSSORÇÃO DO AT A 40 °C (95% DE CONFIANÇA). .....	124
FIGURA 5.16 – TESTE DE MÉDIA DE FISCHER PARA AVALIAR OS DADOS DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C (95% DE CONFIANÇA). .....	126
FIGURA 5.17 – ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 20, 30, 40 E 50 °C.....	127
FIGURA 5.18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 20 °C. ....	136
FIGURA 5.19 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 30 °C. ....	139
FIGURA 5.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 40 °C. ....	139
FIGURA 5.21 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA ESTIMADA (95% DE CONFIANÇA) PARA O MODELO DE FREUNDLICH AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO NAS TEMPERATURAS DE 20 (a), 30 (b), 40 (c) E 50 (d) °C. ....	140
FIGURA 5.22 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A CONCENTRAÇÃO DE AY NA FASE SÓLIDA OBTIDA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE PH E TEMPERATURA UTILIZANDO UM DESIGN MISTURADO DE DOIS E TRÊS FATORES.....	144
FIGURA 5.23 – CINÉTICA DE DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE A 60 °C E pH 10.0.....	147

FIGURA 5.25 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA A TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL.....	149
FIGURA 5.26 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA OS EFEITOS VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO, ALTURA DO LEITO E; CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	149
FIGURA 5.27 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO PONTO CENTRAL. ( $m = 1\text{ g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ).....	152
FIGURA 5.28 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1\text{ g}$ ; $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ). .....	154
FIGURA 5.29 – CURVA DE RUPTURA OBTIDA PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO REPRESENTADA PELO VOLUME DE SOLUÇÃO ALIMENTADO NO LEITO ( $m = 1\text{ g}$ ; $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ).. .....	155
FIGURA 5.30 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5 - 2\text{ g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 22 - 102\text{ cm}$ )..	157
FIGURA 5.31 – PONTOS DE ISO-REMOÇÃO PARA $C/C_0$ EM 0,05, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 E 0,98 PARA DIFERENTES ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5 - 2\text{ g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 22 - 102\text{ cm}$ ).....	158
FIGURA 5.32 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1\text{ g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 5 - 70\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ).....	160
FIGURA 5.33 – CURVA DE RUPTURA OBTIDA PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO REPRESENTADA PELA MASSA DE AT ALIMENTADA NO LEITO ( $m = 1\text{ g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 5 - 70\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ). .....	161
FIGURA 5.34 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 1. ....	178
FIGURA 5.35 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 2. ....	178

FIGURA 5.36 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 3. ....	179
FIGURA 5.37 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO MÉDIA. ....	179
FIGURA 5.38 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 4. ....	180
FIGURA 5.39 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 5. ....	180
FIGURA 5.40 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 6. ....	181
FIGURA 5.41 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 7. ....	181
FIGURA 5.42 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 8. ....	182
FIGURA 5.43 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 9. ....	182
FIGURA 5.44 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NAS REPLICATAS DO PONTO CENTRAL. ....	183
FIGURA 5.45 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DO LEITO.....	184
FIGURA 5.46 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA ALTURA DO LEITO. ....	184
FIGURA 5.47 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DO LEITO.....	185

FIGURA 5.48 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - ESTUDO DO PH DO ELUENTE E INFLUENCIA DA TEMPERATURA ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ ).....	186
FIGURA 5.49 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 2,5 - 10 \text{ mL min}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ , $\text{pH } 10,1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ....	188
FIGURA 5.50 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO - VOLUME DE SAÍDA (mL) ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 2,5 - 10 \text{ mL min}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ , $\text{pH } 10,1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	189
FIGURA 5.51 - CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - DIFERENTES ALTURA DE LEITO( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $Z = 22-102 \text{ cm}$ , $\text{pH } 10,1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	190
FIGURA 5.52 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - DIFERENTE MASSA DE AT ADSORVIDO NO LEITO ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $Z = 22-102 \text{ cm}$ , $\text{pH } 10,1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ...	191
FIGURA 5.53 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA OS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT COMPARADAS COM A MÉDIA EXPERIMENTAL ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ , $\text{pH } 2,1$ ; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	193
FIGURA 5.54 – CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS PARA OS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT COMPARADAS COM O OBTIDO NO ENSAIO 1 ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ , $\text{pH } 10,1$ ; $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	194
FIGURA 5.55 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE AT NA SAÍDA DO LEITO EMPACOTADO COM BIOSSORVENTE DURANTE OS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO. ....	196

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – FATORES E NÍVEIS PARA OTIMIZAÇÃO DE PH E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO ATRAVÉS DO DCCR. ....	82
TABELA 3.2 – FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS NO ESTUDO DA INFLUENCIA DO PH E NA TEMPERATURA PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO PELO BIOSSORVENTE. ....	86
TABELA 3.3 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS DAS CURVAS DE RUPTURA AVALIADAS. ....	88
TABELA 3.4 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A DESSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO. ....	92
TABELA 3.5 – PARÂMETROS DE VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO AJUSTE DE MODELOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COMUMENTE APLICADOS EM TRABALHOS DE ADSORÇÃO. ....	95
TABELA 3.6 – EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE EM BATELADA. ....	98
TABELA 3.7 – EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DO AT NO BIOSSORVENTE. ....	99
TABELA 3.8 - EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS CURVAS DE RUPTURA DO AT EM LEITO EMPACOTADO COM BIOSSORVENTE. ....	102
TABELA 5.1 – PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DO BIOSSORVENTE APÓS SER SUBMETIDO AS ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO. ....	107
TABELA 5.2 – DENSIDADE REAL DO BIOSORVENTE NAS CONDIÇÕES: ANTES DE ADSORVER; APÓS ADSORÇÃO/DESSORÇÃO E; APÓS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO. ....	109
TABELA 5.3 – DELINEAMENTO CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL DE DOIS FATORES E DOIS NÍVEIS + QUATRO PONTOS AXIAIS E SEIS REPLICATAS DO PONTO CENTRAL ( <i>mbiossorvente</i> = 50 mg; <i>msolução</i> = 50 mL; T = 20 °C; t = 60 min e C0 = 50 mg L <sup>-1</sup> ). ....	110
TABELA 5.4 – ANALISE DE REGRESSÃO DO DCCR PARA A REMOÇÃO DO AT PELO BIOSSORVENTE (95 % DE CONFIANÇA). ....	111



TABELA 5.5 – PREDIÇÃO DO MODELO DE DCCR PARA A REMOÇÃO DO AT NO PONTO DE ÓTIMO ( <i>mbioissorvente</i> = 50 mg; <i>msolução</i> = 50 mL; <i>r</i> = 160 rpm; <i>T</i> = 20 °C; <i>t</i> = 60 min <i>C</i> 0 = 50 mg L <sup>-1</sup> e pH = 2,1).....	112
TABELA 5.6 – TESTE DE TUKEY PARA A CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE COM DIFERENTES DIÂMETROS DE PARTÍCULA (95 % DE CONFIANÇA). <i>mbioissorvente</i> = 50 mg; <i>msolução</i> = 50 mL; <i>r</i> = 160 rpm; <i>T</i> = 20 °C; <i>t</i> = 60 min <i>C</i> 0 = 50 mg L <sup>-1</sup> , pH = 2,1 e diâmetro de 1,5, 3,0 ou 6,0 mm. ....	114
TABELA 5.7 – COMPARAÇÃO ENTRE AS MÉDIAS EXPERIMENTAIS DA CONCENTRAÇÃO DE AT NA FASE SÓLIDA EM 36, 24 E 8 HORAS DE CONTATO A 20, 30 E 40 °C, ATRAVÉS DO TESTE DE FISCHER (95% DE CONFIANÇA). ....	117
TABELA 5.8 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO DO AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 20, 30 E 40 °C. ....	118
TABELA 5.9 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM, PSEUDO SEGUNDA-ORDEM, ELOVICH, ELOVICH SIMPLIFICADO E AVRAMI A 20, 30 E 40 °C.....	120
TABELA 5.10 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA OS MODELOS PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM, PSEUDO SEGUNDA-ORDEM, ELOVICH, ELOVICH SIMPLIFICADO E AVRAMI, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DO AT A 20, 30 E 40 °C.....	121
TABELA 5.11 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE FISCHER ENTRE AS MÉDIAS OBTIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE AT NA FASE SÓLIDA DO BIOSSORVENTE SATURADO NAS TEMPERATURAS DE 20, 30, 40 E 50 °C (95% DE CONFIANÇA) .....	127
TABELA 5.12 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA (95% DE CONFIANÇA) E RANQUEAMENTO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIOSSORÇÃO DO AT A 20 E 30 °C. ....	129

TABELA 5.13 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA (95% DE CONFIANÇA) E RANQUEAMENTO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSORÇÃO DO AT A 40 E 50 °C.	130
TABELA 5.14 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 20 °C.	132
TABELA 5.15 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 30 °C.	133
TABELA 5.16 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 40 °C.	134
TABELA 5.17 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 50 °C.	135
TABELA 5.18 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA MODELO OS MODELOS DE DOIS PARÂMETROS, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C.	137
TABELA 5.19 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA MODELO OS MODELOS DE TRÊS PARÂMETROS, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C.	138
TABELA 5.20 – TESTE DE FISCHER PARA O ESTUDO DA DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO PELO BIORSORVENTE EM DIFERENTES PH E TEMPERATURAS (95% DE CONFIANÇA).	142
TABELA 5.21 – ANÁLISE DE REGRESSÃO DO MODELO PROPOSTO PARA A DESSORÇÃO DO AY ATRAVÉS DE UM DESIGN MISTURADO 2 <sup>1</sup> 3 <sup>1</sup> .	142

TABELA 5.22 – TESTES ESTATÍSTICOS E RANQUEAMENTO DO AICC DOS MODELOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE UTILIZANDO SOLUÇÃO EM PH = 10,1 A 60 °C COMO ELUENTE (95% DE CONFIANÇA). .....	146
TABELA 5.23 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE DESSORÇÃO AJUSTADOS A CINÉTICA DE DESSORÇÃO OBTIDA EM PH = 10,1 A 60 °C.....	146
TABELA 5.24 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA OS MODELOS DE CINÉTICA DE DESSORÇÃO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS EM PH = 10,1 E 60 °C (95% DE CONFIANÇA). .....	146
TABELA 5.25 – PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA A ADSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO RECHEADO COM O BIOSSORVENTE. ....	148
TABELA 5.26 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ADSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO RECHEADO COM O BIOSSORVENTE.....	150
TABELA 5.27 – PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA A REPLICATA NO PONTO CENTRAL.....	151
TABELA 5.28 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO PONTO CENTRAL ( $m = 1\text{g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ). .....	153
TABELA 5.29 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO (Q). .....	153
TABELA 5.30 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1\text{g}$ ; $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53\text{ cm}$ ). .....	154
TABELA 5.31 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO (Z). .....	156
TABELA 5.32 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5\text{ - }2\text{g}$ ; $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 22\text{ - }102\text{ cm}$ ). .....	157
TABELA 5.33 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $C_0$ ). .....	159

TABELA 5.34 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ; $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ; $C_0 = 5 - 70 \text{ mg L}^{-1}$ ; $Z = 53 \text{ cm}$ ).....	160
TABELA 5.35 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO PELO AICC DOS MODELOS ANALÍTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE RUPTURA EM DIVERSAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS (95% DE CONFIANÇA)..	162
TABELA 5.36 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO PELO AICC DOS MODELOS ANALÍTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE RUPTURA EM DIVERSAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS (95% DE CONFIANÇA).	163
TABELA 5.37 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 1 E 2.....	164
TABELA 5.38 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 3 E MÉDIA. ....	165
TABELA 5.39 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 4 E 5.....	166
TABELA 5.40 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 6 E 7.....	167
TABELA 5.41 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 8 E 9.....	168
TABELA 5.42 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELO DE WOLBORSKA EM TODOS OS ENSAIOS DE RUPTURA LIMITADOS ATÉ $CC_0 \sim 0,05$ ..	169
TABELA 5.43 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 1 E 2. ....	171
TABELA 5.44 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 3 E MÉDIA. ....	172
TABELA 5.45 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 4 E 5. ....	173

TABELA 5.46 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 6 E 7. ....	174
TABELA 5.47 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 8 E 9. ....	175
TABELA 5.48 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA OS MODELOS DE YAN, CLARK E WOLBORSKA NOS ENSAIOS DE LEITO FIXO (95% DE CONFIANÇA). ....	176
TABELA 5.49 – COMPARAÇÃO ENTRE A PORCENTAGEM DE PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DO LEITO DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E YAN. ....	177
TABELA 5.50 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE EM LEITO FIXO: EFEITO DO PH DO ELUENTE E DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO ( $m = 1$ g; $Q = 5$ mL min <sup>-1</sup> ; $Z = 53$ cm). ....	187
TABELA 5.51 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE EM LEITO FIXO: EFEITO DO VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1$ g; $Q = 2,5 - 10$ mL min <sup>-1</sup> ; $Z = 53$ cm, pH 10,1; $T = 60$ °C). ....	188
TABELA 5.52 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS EM COLUNAS DE LEITO FIXO COM DIFERENTES ALTURAS DO LEITO ( $m = 1$ g; $Q = 5$ mL min <sup>-1</sup> ; $Z = 22-102$ cm, pH 10,1; $T = 60$ °C). ....	190
TABELA 5.53 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS EM COLUNAS DE LEITO FIXO OBTIDAS ATRAVÉS DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA ( $m = 1$ g; $Q = 5$ mL min <sup>-1</sup> ; $Z = 22-102$ cm, pH 10,1; $T = 60$ °C).. ....	190
TABELA 5.54 – PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA OS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO. ....	192
TABELA 5.55 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE RUPTURA DOS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT. ....	192

TABELA 5.56 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSORVENTE EM LEITO FIXO EM TRES CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.....	193
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS

$AIC$	- Critério de informação de Akaike
$AIC_c$	- Critério de informação de Akaike Corrigido
AT	- Amarelo Tartrazina
BET	- Brunauer, Emmett e Teller
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
TG	- Análise Termogravimétrica
ZTM	- Zona de transferência de massa
$\Delta H_{ads}$	- Entalpia de adsorção



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{Hj}$	- Constante de Harkins-Jura
$A_s$	- Área superficial ( $\text{mm}^2 \text{ partícula}^{-1}$ )
$B_{Hj}$	- Constante de Harkins-Jura
$b_T$	- Constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção ( $\text{J mg}^{-1}$ )
$b_{To}$	- Constante de Toth ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$C_0$	- Concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{eq}$	- Concentração de AT na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{m\acute{a}x}$	- Concentração máxima de dessorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_t$	- Concentração de AT na fase líquida no tempo $t$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
CV	- Coeficiente de variação (%)
D	- Diâmetro de partícula (mm)
$D_L$	- Diâmetro da coluna (mm)
$EM_{abs}$	- Erro médio absoluto
K	- Número de parâmetros do modelo
$k_1$	- Coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	- Coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$k_4$	- Constante cinética de Blanchard ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$k_{av}$	- Constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_{DR}$	- Constante de Dubinin–Radushkevich
$K_H$	- Constante de Hill ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_j$	- Constante de Jovanovic para monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_{jj}$	- Constante de Jovanovic para multicamadas ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_L$	- Constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_F$	- Constante de equilíbrio de Freundlich ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )
$K_{RD1}$	- Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L g}^{-1}$ )
$K_{RD2}$	- Constante de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_S$	- Constante de Sips ( $\text{L g}^{-1}$ )
$K_{SS}$	- Constante de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_T$	- Constante de equilíbrio de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$m$	- Massa de adsorvente (g)
$Marquardt(\%)$	- Porcentagem de desvio padrão de Marquardt
$m_{\text{água}}$	- Massa de líquido presente no leite empacotado (mg)
$m_{\text{total}}$	- Massa de AT alimentada no leite (mg)
$n$	- Número de pontos experimentais
$n_{\text{av}}$	- Ordem de reação fracionaria de Avrami
$n_F$	- Constante de Freundlich
$n_H$	- Constante exponencial de Hill
$n_{To}$	- Constante exponencial de Toth
$P(\%)$	- Desempenho do leite (%)
$q_1$	- Capacidade de adsorção do biossorvente de pseudo-primeira ordem (mg g <sup>-1</sup> )
$q_2$	- Capacidade de adsorção do biossorvente de pseudo-segunda ordem (mg g <sup>-1</sup> )
$q_4$	- Capacidade de adsorção do biossorvente de Blanchard (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{\text{av}}$	- Capacidade de adsorção do biossorvente de Avrami (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{\text{batelada}}$	- Capacidade máxima experimental (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{DR}$	- Capacidade de adsorção de Dubinin–Radushkevich (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{\text{dtotal}}$	- Quantidade total dessorvida (mg)
$q_{\text{eq}}$	- Concentração de AT na fase sólida no equilíbrio (mg g <sup>-1</sup> )
$q_H$	- Capacidade do adsorvente de Hill (mg g <sup>-1</sup> )
$q_j$	- Capacidade do adsorvente de Jovanovic (mg g <sup>-1</sup> )
$q_L$	- Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{\text{leito}}$	- Capacidade do leite (mg g <sup>-1</sup> )
$q_t$	- Concentração de AT na fase sólida no tempo $t$ (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{To}$	- Capacidade de adsorção de Toth (mg g <sup>-1</sup> )
$q_{\text{total}}$	- Capacidade total do leite (mg)
$Q$	- Vazão de alimentação (mL min <sup>-1</sup> )
$r$	- Velocidade de agitação (rpm)
$R$	- Constante universal dos gases (8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$RD$	- Constante exponencial de Redlich-Peterson
$R^2$	- Coeficiente de determinação
$R^2_{\text{adjusted}}$	- Coeficiente de determinação ajustado

$RMSE$	- Raiz do erro quadrado médio
$RSS$	- Soma residual de quadrados
$S$	- Constante exponencial de Sips
$SQE$	- Somatório do quadrado dos erros
$t$	- Tempo (hora ou minutos)
$t_{break}$	- Tempo de ruptura (minutos)
$t_p$	- Tempo de pico de eluição (minutos)
$t_{sat}$	- Tempo de saturação do leito (minutos)
$t_{te}$	- Tempo de eluição (minutos)
$V_L$	- Volume do leito (mL)
$V_{leito}$	- Volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito (mL)
$V_{slç}$	- Volume de solução da batelada (mL)
$V_V$	- Volume de vazios (mL)
$T$	- Temperatura (°C)
$TCLV$	- Tempo de residência superficial (minutos)
$TRV$	- Tempo de residência verdadeiro (minutos)
$\chi^2$	- Chi-quadrado
$(Y)_{exp}$	- Valor experimental no ponto $i$
$(Y)_{cal}$	- Valor calculado no ponto $i$
$Z$	- Altura do leito (mm)
$ZTM$	- Zona de transferência de massa (mm)
$\%dessorção$	- Porcentagem de dessorção em batelada (%)
$\%_{dessorção}$	- Porcentagem de remoção do leito (%)

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	- Constante de Elovich ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$\alpha_4$	- Constante de integração ( $\text{g mg}^{-1}$ )
$\beta$	- Constante de Elovich ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\beta_{0,...,n}$	- Constante do modelo estatístico
$\Delta_i$	- Escala de ranqueamento de Akaike
$\varepsilon$	- Porosidade do leito
$\sigma^2$	- Variância do modelo
$\eta(\%)$	- Aproveitamento do adsorvente (%)
$\rho$	- Densidade da água ( $\text{Kg m}^3$ )
$\mu$	- Viscosidade da água ( $\text{Ns m}^2$ )
$\vartheta$	- Velocidade intersticial ( $\text{m s}^{-1}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	29
1.1	OBJETIVO GERAL	30
1.1.1	Objetivos específicos	31
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	32
2.1	CORANTES	32
2.2	TRATAMENTOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA	35
2.3	ADSORÇÃO	35
2.3.1	Cinética de adsorção	38
2.3.2	Isotermas de adsorção	42
2.3.3	Leito Fixo	49
2.3.4	Modelos diferenciais	66
2.3.5	Dessorção	68
2.3.6	Avaliação do ajuste de modelos aos dados experimentais	69
2.4	ADSORVENTES	72
2.4.1	Casulo do bicho-da-seda	74
2.5	INOVAÇÕES NO ESTUDO	76
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	77
3.1	MATERIAL	77
3.1.1	Adsorvato	77
3.1.2	Adsorvente	78
3.2	MÉTODOS	79
3.2.1	Metodologia de quantificação	79
3.2.2	Caracterização do adsorvente	80
3.2.3	Otimização experimental	81
3.2.4	Cinética de adsorção	84
3.2.5	Isoterma de equilíbrio	85
3.2.6	Dessorção em batelada	85
3.2.7	Adsorção em Leito fixo	87
3.2.8	Dessorção em leito fixo	91
3.2.9	Porosidade do leito	92
3.2.10	Ciclos de adsorção/dessorção	93

3.2.11	Determinação da melhor representação experimental.....	93
<b>4</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA CAVS/batch adsorption .....</b>	<b>103</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	103
4.2	VISÃO GERAL DO PROGRAMA.....	105
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>106</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	106
5.1.1	Análises térmicas .....	106
5.1.2	Área superficial .....	107
5.1.3	Massa específica.....	108
5.2	OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL.....	109
5.2.1	Faixa de pH e comparação entre adsorventes .....	109
5.2.2	Otimização do pH inicial da solução e da velocidade de agitação da solução .....	110
5.2.3	Diâmetro de partícula.....	113
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	114
5.3.1	Tempo de equilíbrio .....	114
5.3.2	Modelagem cinética .....	118
5.4	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	125
5.4.1	Análise dos dados experimentais .....	125
5.4.2	Modelagem das Isotermas de equilíbrio .....	128
5.5	DESSORÇÃO EM BATELADA .....	141
5.5.1	Análise dos dados experimentais .....	141
5.5.2	Design misturado $2^1 3^1$ .....	142
5.5.3	Cinética de dessorção.....	145
5.6	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	147
5.6.1	Avaliação dos dados experimentais .....	148
5.6.2	Modelagem leito fixo .....	161
5.7	DESSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	185
5.7.1	pH do eluente e temperatura de processo.....	186
5.7.2	Efeito da vazão de alimentação na dessorção .....	187
5.7.3	Efeitos da altura do leito e da quantidade adsorvida no leito empacotado .....	189
5.8	CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	191
<b>6</b>	<b>PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>197</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>199</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>201</b>

APÊNDICE 1 – MANIPULAÇÕES LOGARÍTMICAS.....	216
APÊNDICE 2 – OBTENÇÃO DO MODELO "BED DEPTH SERVICE TIME" (BDST).....	217
APÊNDICE 3 – DEDUÇÃO DO MODELO DE ORDEM $n$ PARA CINÉTICA DE DESSORÇÃO.....	218
APÊNDICE 4 – AVALIAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO AMARELO TARTRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA.	220
APÊNDICE 5 – CAVS/batch adsorption.....	223
APÊNDICE 6 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA (95% DE CONFIANÇA) DOS MODELOS CINÉTICOS PARA AS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40 °C.....	245
APÊNDICE 7 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA (95% DE CONFIANÇA) DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO PARA AS TEMPERATURAS DE 20, 30, 40 E 50 °C.....	248



## 1 INTRODUÇÃO

Em decorrência da vida agitada do mundo atual em que vivemos, especialmente em grandes centros urbanos, os consumidores têm procurado por alimentos pré-preparados e de rápido consumo para facilitar o dia-a-dia. Uma parcela destes alimentos acaba perdendo qualidades sensoriais durante o processamento. Para evitar ou compensar estas perdas, as indústrias utilizam aditivos alimentícios para melhorar a qualidade sensorial, que realçam os aspectos organolépticos dos alimentos. Um dos principais aditivos utilizados são os corantes.

Os corantes são utilizados pelas indústrias nos alimentos para melhorar a aceitabilidade de seus produtos pelos consumidores. De forma inerente a este processo, ocorre a produção de efluentes. Nas plantas industriais onde se utilizam corantes, invariavelmente eles serão encontrados no efluente. Quando se utiliza corantes artificiais sua presença é mais evidente, pois os corantes sintéticos possuem maior estabilidade e poder de coloração do que os corantes naturais. O despejo de corantes nos corpos receptores pode causar graves danos ambientais, além de ser proibido pela legislação brasileira (efluente deve apresentar “ausência de cor”). Portanto, existe a necessidade de remover ou degradar os corantes presentes nos efluentes antes do despejo nos corpos receptores.

O processo de adsorção têm sido apontado como uma alternativa viável para a remoção de compostos em baixa concentração presentes em efluentes líquidos, que é o caso dos corantes sintéticos. É um processo simples e de fácil operação, entretanto perde a viabilidade com o uso de adsorventes de alto custo.

A literatura apresenta trabalhos que estudam a adsorção de diferentes corantes em adsorventes provenientes das mais diversas fontes. Uma busca no portal de periódicos *sciencedirect.com* utilizando os termos "*adsorption*" e "*dye*" resulta em quase 49 mil artigos na última década. Apenas no ano de 2017, foram publicados 8932 trabalhos, o que corresponde a 18% do total.

Para ser eficiente, o processo de adsorção deve ter um adsorvente que seja de baixo custo e que não perca propriedades durante as etapas a que é submetido, além de ter afinidade com o adsorvato. Para reduzir custos, a literatura têm proposto o uso de biossorventes, que são adsorventes obtidos de fontes biológicas que geralmente são resíduos industriais (biomassa bacteriana, algas, casca de coco, casca de ovos, dentre diversos outros exemplos). Por serem resíduos, o custo de produção geralmente é baixo.

Os bioissorventes apresentam grande destaque na literatura recente. Uma busca por "biosorbents" e "adsorption" no portal de periódicos *sciencedirect.com* resulta em quase 4 mil trabalhos na última década, sendo que o número de publicações aumenta a cada ano (de 308 em 2008 para 571 em 2017).

O casulo do bicho-da-seda é produzido para obtenção da seda, que é utilizado principalmente para a produção de tecidos. A China é o maior produtor mundial (158 mil toneladas) seguido da Índia (30 mil toneladas). O Brasil é o maior produtor do ocidente, com produção anual de 650 toneladas (dados de 2016/2017). Contudo, parte desta produção não é adequada para a produção da seda, gerando um resíduo que pode ser utilizado para produção de bioissorventes.

Diante do exposto, este trabalho visou desenvolver um bioissorvente a partir do casulo do bicho-da-seda para remoção de corante sintético, amarelo tartrazina, em solução aquosa. O estudo foi realizado com o processo em sistema batelada e em leito fixo, avaliando o processo de dessorção e também aplicando o ajuste de modelos aos dados experimentais para realizar discussões quanto aos fenômenos que estão ocorrendo.

Em um contexto geral, este trabalho está subdividido em: *i*) Introdução; *ii*) Material e métodos; *iii*) Desenvolvimento de um programa computacional; *iv*) Resultados e discussão e; *v*) Conclusão. O item *iii* apresenta um programa computacional que foi desenvolvido neste trabalho, e o objetivo deste item em particular é apenas apresentar o programa. Maiores detalhes sobre o programa estão contidos no APÊNDICE 5.

Para deixar o texto com uma leitura dinâmica, no item *iv* algumas tabelas apresentam informações repetidas, especialmente vindas do item *ii*. Também optou-se por colocar diversas tabelas, especialmente as correlacionadas com os parâmetros de qualidade do ajuste de modelos aos dados experimentais, em formato paisagem para uma melhor visualização dos resultados calculados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de um bioissorvente, obtido do casulo do bicho-da-seda (*Bombyx mori*), para a remoção do corante Amarelo Tartrazina presente em solução diluída. Para tanto, alguns objetivos específicos foram levantados.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- 1) Obter o casulo do bicho da seda em formato padronizado e aceitável para estudo científico;
- 2) Caracterizar o bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda;
- 3) Comparar o potencial de adsorção do casulo do bicho-da-seda com adsorventes comerciais;
- 4) Otimizar o processo de adsorção em batelada do amarelo tartrazina no bioissorvente;
- 5) Avaliar as cinéticas de adsorção amarelo tartrazina em batelada;
- 6) Avaliar as isotermas de adsorção do amarelo tartrazina em batelada;
- 7) Avaliar o processo de dessorção do amarelo tartrazina adsorvido no bioissorvente, em batelada;
- 8) Avaliar o processo de adsorção do amarelo tartrazina em leito empacotado com o bioissorvente do casulo do bicho-da-seda;
- 9) Obter curvas de eluição em leito empacotado com o bioissorvente adsorvido com amarelo tartrazina;
- 10) Verificar o comportamento do bioissorvente quando submetido a ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo;
- 11) Desenvolver uma rotina em Matlab para realizar as regressões de modelos de adsorção que, através de uma metodologia de decisão baseada em critérios estatísticos, escolha o modelo que melhor represente os dados experimentais, o qual gerou um programa computacional (CAVS/ batch adsorption).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico do trabalho é abordado o estado da arte dos principais temas relacionados a este trabalho: conceitos sobre corantes e legislação brasileira; tratamento de efluentes; adsorção; cinética de adsorção; isothermas de adsorção; adsorção em leito fixo; dessorção e biossorventes, com foco no casulo do bicho-da-seda.

### 2.1 CORANTES

Corantes são componentes químicos que absorvem luz no comprimento de onda da região do visível, onde a cor que é observada ocorre devido à presença de grupos cromóforos (DELGADO-VARGAS, JIMÉNEZ e PAREDES-LÓPEZ, 2000). Um grupo cromóforo é um arranjo conjugado de ligações duplas que formam uma configuração de elétrons que podem absorver radiação da região do campo eletromagnético do visível, e possui pelo menos um grupo metina ( $-\text{CH}=\text{}$ ) (KIERNAN, 2001). Apresentam uma grande variedade de estruturas químicas, podendo ser classificadas de diversas formas.

Segundo a legislação brasileira, corante alimentício é uma substância (ou mistura de substâncias) que possuem propriedades de conferir ou intensificar a coloração de um alimento (ANVISA, 2015). A legislação brasileira classifica os corantes alimentícios da seguinte forma:

- Corante orgânico natural – obtido de fontes vegetais ou animais através do emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico sintético – obtido através de síntese orgânica através do emprego de processo tecnológico adequado. Subdividido em:
  - Corante artificial: corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
  - Corante orgânico sintético idêntico ao natural: é o corante sintético que possui estrutura química semelhante à do princípio ativo isolado do corante orgânico natural;
- Corante inorgânico – obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento;
- Caramelo – corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;

- Caramelo (processo amônia) – é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200mg kg<sup>-1</sup>.

Os corantes são amplamente utilizados em diversos ramos industriais, como a indústria têxtil, alimentícia, cosmética, dentre outros. Gupta e Suhas (2009) apresentaram uma classificação dos corantes, baseados em sua utilização. Alguns dos grupos apresentados neste trabalho estão apresentados a seguir.

- Corantes ácidos (*Acid Dyes*): utilizados no tingimento de nylon, lã, seda, acrílicos, papel, e couro, também sendo utilizado na indústria alimentícia e cosmética. Este grupo é constituído pelos corantes azo, antraquinonas, trifênilmetanos, azidas e xantenos, sendo em sua maioria hidrossolúveis.

- Corantes básicos (*Cationic Dyes*): utilizados em papel, nylon, poliésteres, polietilenos, seda, algodão, dentre outros. São constituídos por diazahemicianina, triarilmetano, cianina, hemicyanine, tiazina, oxazina e acridina. Os corantes básicos apresentam solubilidade em água.

- Corantes dispersos (*Disperse Dyes*): comumente utilizados em poliésteres, e em certa medida em nylon, celulose, acetato de celulose e fibra acrílica. Estes corantes são não-íonicos insolúveis em água. Contém grupos azo, antraquinona, estirilo, nitro, e benzodifuranone.

- Corantes diretos (“Direct Dyes”): usado no tingimento de algodão e “rayon”, papel e couro. Eles são corantes aniônicos solúveis em água, que quando tingidos a partir de solução aquosa na presença de eletrólitos, possuem elevada afinidade para as fibras de celulose. Contém grupos poliazo, juntamente com alguns estilbenos, ftalocianinas e oxazinas.

- Corantes reativos (“Reactive Dyes”): utilizados em algodão e outros produtos celulósicos, e em pequena quantidade em lã e nylon. Possuem grupamentos azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, formazano, oxazina, possuindo alta solubilidade em água.

Além destes grupos apresentados, Gupta e Suhas (2009) apresentam outros três grupos: corantes de enxofre (*Sulfur Dyes*), corantes VAT (*Vat Dyes*) e corantes solventes (*Solvent Dyes*).

Corantes naturais possuem ampla utilização na indústria alimentícia, pois geralmente são associados a produtos com maior qualidade e que promovem uma vida mais saudável. Entretanto, seu uso é limitado devido a sua baixa estabilidade, alto custo de produção,

dificuldade no uso e disponibilidade limitada (DOWNHAM e COLLINS, 2000; SHAHID, SHAHID-UL-ISLAM e MOHAMMAD, 2013). Por sua vez, os corantes sintéticos não apresentam estas desvantagens, embora apresentem impacto negativo aos consumidores devido a palavra sintético remeter a uma substância não saudável. Na indústria de alimentos, os corantes são utilizados para compensar perda de cor natural do produto devido ao processamento, ajustar a luminosidade do produto, armazenamento, realçar cores, conferir identidade aos alimentos, proteger os alimentos de danos causados pela luz e devido a motivos estéticos.

Devido a grande utilização na indústria alimentícia, os corantes invariavelmente estão presentes em seus efluentes e seu tratamento deve ser adequado. É de conhecimento geral que o despejo de efluentes, sem tratamento adequado, provoca alterações indesejáveis nos corpos receptores. Além de exercer efeitos adversos em organismos aquáticos, o contínuo despejo de corantes nos rios provoca alterações que tornam a água imprópria para uso industrial ou residencial. Além disto, pode reduzir a transmitância de luz nos rios, o que limita o crescimento de plantas aquáticas (AKBARI, REMIGY e APTEL, 2002; BULC e OJSTRŠEK, 2008; MO et al., 2008; MORSHEDI et al., 2013). Com a redução do número de plantas aquáticas, uma quantidade reduzida de oxigênio será produzida, o que diminui o oxigênio disponível para os animais que possuem respiração branquial. Consequentemente, pode ocorrer uma redução na quantidade de organismos em rios e lagos, devido a um aumento na taxa de mortalidade e redução na taxa de natalidade, alterando negativamente todo o ecossistema.

No Brasil, o órgão que regulamenta as diretrizes sobre tratamento de efluentes, seja ele de qualquer fonte, é Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que faz parte do Ministério do Meio Ambiente. A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 (que complementa e altera a resolução nº 357/2005), define alguns limites mínimos e máximos para que uma fonte poluidora possa ser despejada diretamente em corpos receptores. O efluente deve ter pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40 °C, óleos minerais até 20 mg L<sup>-1</sup>, óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg L<sup>-1</sup>, ausência de materiais flutuantes, bem como diversos limites máximos para compostos inorgânicos, como chumbo (1,0 mg L<sup>-1</sup>), ferro (15,0 mg L<sup>-1</sup>), nitrogênio amoniacal (20 mg L<sup>-1</sup>), dentre outros (CONAMA, 2011).

Entretanto, a resolução que traz alguma informação sobre a concentração de corantes no efluente é a resolução nº 357/2005, que não fornece uma concentração máxima, mas determina que os corantes devam estar "virtualmente ausentes" (CONAMA, 2005).

## 2.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Vários métodos têm sido propostos para a remoção de corantes de resíduos industriais, tais como: coagulação (HUANG et al., 2014; MORSHEDI et al., 2013; SZYGUŁA et al., 2008; WANG et al., 2017); oxidação avançada (GRČIĆ et al., 2014; GUIMARÃES, GUEDES MANIERO e NOGUEIRA DE ARAÚJO, 2012; KUMAR; SONAWANE e PANDIT, 2017; MUTHUKUMAR, SARGUNAMANI e SELVAKUMAR, 2005; PAUL GUIN, BHARDWAJ e VARSHNEY, 2017); separação por membranas (AKBARI, REMIGY e APTEL, 2002; IBRAHIM et al., 2017; MO et al., 2008; PETRINIĆ et al., 2007; ZHAN et al., 2018) e adsorção (AHMAD e HAMEED, 2010; AL-DEGS et al., 2009; BANERJEE e CHATTOPADHYAYA, 2017; CHEN et al., 2012; DEMARCHI, CAMPOS e RODRIGUES, 2013; LI et al., 2017; VASQUES et al., 2014).

A adsorção se destaca dentre estes métodos devido à alta efetividade na remoção de componentes, simplicidade do processo e grande variedade de adsorventes disponíveis, que podem ser obtidos de fontes naturais de baixo custo, tornando o processo economicamente viável (AKSU e GÖNEN, 2004; SINGH, SRIVASTAVA e MALL, 2009). O uso de colunas de adsorção oferece diversas vantagens, tais como fácil operação, construção, *scale up* e automação, o que permite a remoção de grandes quantidades de adsorvato (AKSU e GÖNEN, 2004).

## 2.3 ADSORÇÃO

A primeira aplicação de adsorção data de meados de 3750 A.C., quando os egípcios e sumérios utilizavam carvão na produção de bronze. Entretanto, quantitativamente, o fenômeno de adsorção começou a ser estudado somente no final do século XIV, através da remoção de gases utilizando carvão e argilas. Já o termo “adsorção” foi proposto pelo físico alemão du Bois-Reymond, mas foi introduzido na literatura por Kayser em 1881. Somente em 1914, com o trabalho desenvolvido por Polanyi, que foi apresentada uma teoria para interpretação de isotermas. Em 1918, Langmuir introduziu o primeiro conceito claro de adsorção monomolecular em superfícies energeticamente homogêneas, sendo um dos modelos com grande aplicação ainda nos dias de hoje. Outros modelos foram propostos com sucesso para descrever as isotermas de adsorção, como a isoterma de BET em 1938 e Dubinin – Radushkevish em 1946 (DABROWSKI, 2001).



O processo de adsorção pode ser simplificadaamente definido como a concentração preferencial de um ou mais componentes através de um fenômeno físico-químico de transferência de massa que ocorre em uma superfície sólida (MYERS, 1999; RUTHVEN, 1985).

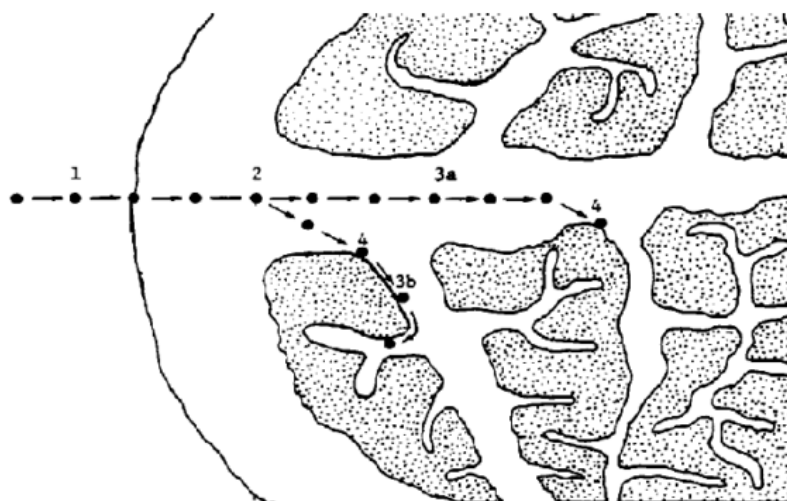
No estudo de superfícies e sistemas coloidais, o fenômeno de adsorção possui grande importância devido à mudança na energia global que ocorre em um sistema quando este fenômeno está presente (MYERS, 1999; SHAW, 1992). Dois aspectos devem ser destacados no estudo da adsorção: termodinâmico, efeito do processo de adsorção no equilíbrio interfacial final do sistema, e cinético, taxa na qual o processo de adsorção ocorre.

Para elucidar conceitos básicos sobre adsorção, algumas definições devem ser feitas. Como sistema modelo, será abordada adsorção de um gás (ou vapor) em um sólido heterogêneo (carvão ativado, sílica, zeólita, etc).

- Adsorvato: substância que será ou foi adsorvida pelo adsorvente;
- Adsorvente: substância onde ocorre a adsorção (geralmente um sólido).

A adsorção, a partir de uma solução, envolve a transferência de espécies solúveis a vindas de uma fase fluida para a superfície do adsorvente, sendo esta transferência regulada pela dinâmica do sistema que resulta na separação de fase (WEBER e SMITH, 1986). O fenômeno de adsorção consiste em quatro etapas, como descrito pela FIGURA 2.1.

FIGURA 2.1 – ETAPAS DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE WEBER e SMITH (1986)

LEGENDA: (1) Transporte no seio da solução que envolve o transporte através da solução líquida para a camada limite ao redor do adsorvente (etapa rápida);

(2) Transporte por difusão do adsorvato da camada limite até a entrada dos poros, chamada difusão externa (etapa lenta);

(3) Transporte entre os poros do adsorvente pela difusão molecular através do líquido presente no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (etapa lenta);

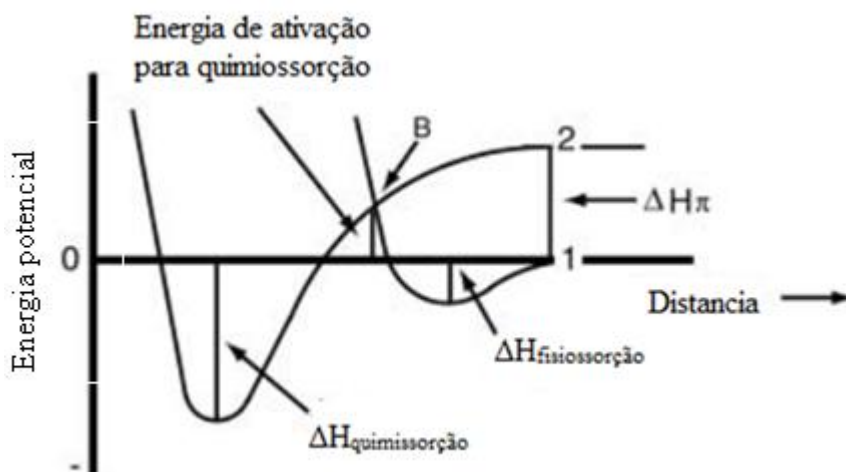
(4) Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (etapa rápida).

Este fenômeno ocorre apenas na superfície do adsorvente, através de interações físicas, ligações fracas do tipo de van der Waals, ou químicas, ligações fortes, com troca de elétrons. Por este motivo, a adsorção é geralmente classificada em duas classes: fisiossorção é quimiossorção (MYERS, 1999; RUTHVEN, 1985).

A fisiossorção é um processo reversível, exotérmico e geralmente ocorre a formação de mais de uma camada adsorvida. As forças de interação entre adsorvato e adsorvente são as forças de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Já a quimiossorção é caracterizada quando as moléculas de adsorvato reagem quimicamente com a superfície adsorvente. Devido a este caráter reacional, a quimiossorção geralmente é irreversível e ocorre a formação de uma monocamada adsorvida (MYERS, 1999; SHAW, 1992).

Energeticamente, quando a adsorção é estritamente física, a  $\Delta H_{ads}$  possui a mesma magnitude que o calor de condensação do vapor. Na adsorção química,  $\Delta H_{ads}$  possui a mesma magnitude das forças de ligações químicas. Portanto  $\Delta H_{quimiossorção} > \Delta H_{fisiossorção}$ , e por isto ocorre a distinção entre forte e fraca para a adsorção química e física, respectivamente (MYERS, 1999; SHAW, 1992). A relação energética entre os tipos de adsorção pode ser ilustrada como apresentado pela FIGURA 2.2 abaixo.

FIGURA 2.2 – RELAÇÃO ENERGÉTICA ENTRE QUIMIOSSORÇÃO E FISIOSSORÇÃO.



FONTE: MYERS (1999).

Através da curva 1 (fisiossorção), observa-se que a grandes distancias não existe interação entre superfície e a molécula. Na medida em que o vapor se aproxima da superfície, uma interação inicia (devido a forças de van der Waals) e rapidamente o  $\Delta H_{ads}$  é alcançado. No caso da quimiossorção (curva 2), há a necessidade de uma reorganização molecular para

“abrir” o sitio ativo de ligação do vapor. Este processo ocorre a grandes distancias da superfície, contudo, devido à natureza específica das interações envolvidas, a quimiossorção ocorre em um distancia menor da superfície do que a fisiossorção. Para que a quimiossorção ocorra, é necessário ocorrer uma adsorção física antes, para que o adsorvato fique próximo o suficiente da superfície (MYERS, 1999; SHAW, 1992).

Como a adsorção é um fenômeno espontâneo, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) deve ser negativa. Segundo a relação termodinâmica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , para  $\Delta G$  ser negativo  $\Delta H$  deve ser negativo, o que caracteriza a adsorção como um fenômeno exotérmico. Entretanto, em alguns casos onde ocorre a formação de produtos (adsorção química) o fenômeno pode ser caracterizado como endotérmico.

O estudo experimental de adsorção é geralmente subdividido em três partes: cinética de adsorção, isotermas de adsorção e leito fixo.

### 2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção explica o quão rápido a adsorção ocorre até que o equilíbrio dinâmico (taxa de adsorção e dessorção iguais) seja atingido (KUMAR e SIVANESAN, 2006). Portanto, determina o tempo de residência do adsorvato na interface da solução (YAGUB et al., 2014), e por isto, seu estudo é essencial para o *design* de sistemas de adsorção.

No estudo cinético em batelada, quantidades de adsorvente e adsorvato são mantidas em contato durante diversos intervalos de tempo, até que o equilíbrio de adsorção seja alcançado. Um sólido S (massa total  $m$  (g)), que inicialmente não contém adsorvato, é colocado em contato com uma solução que contém uma concentração  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) de um soluto qualquer, durante um tempo  $t > 0$  em reator sob temperatura e agitação constantes. O balanço de massa para este sistema é representado pela Equação 2.1.

$$mq_0 + V_0C_0 = mq_t + V_tC_t \quad (2.1)$$

em que  $q_0$  e  $q_t$  são as concentrações de adsorvato na superfície do sólido (mg g<sup>-1</sup>) em  $t = 0$  e  $t > 0$ , respectivamente;  $V_0$  e  $V_t$  (L) são o volume da solução em  $t = 0$  e  $t > 0$ , respectivamente; e  $C_t$  é a concentração de adsorvato na solução no tempo  $t$ . Como  $q_0 = 0$  (adsorvente isento de adsorvato em  $t = 0$ ) e admitindo que o volume de solução não varia com o tempo, pode-se rearranjar a Equação 2.1, obtendo a equação do balanço de massa (Equação 2.2).

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2.2)$$

Através da Equação 2.2, é possível obter a concentração de adsorvato na superfície do sólido em qualquer tempo. Quando vários tempos de adsorção são avaliados, obtém-se a cinética de adsorção. O equilíbrio é caracterizado quando  $(q_{t+1} - q_t) \rightarrow 0$ , e então  $t = t_{eq}$ ,  $q_t = q_{eq}$ . No equilíbrio a Equação 2.2 pode ser reescrita da seguinte forma (Equação 2.3):

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (2.3)$$

O estudo cinético fornece parâmetros importantes para a caracterização do sistema de adsorção, tais como: o coeficiente de difusividade do adsorvato no adsorvente e a constante de equilíbrio cinético. Para obter estes parâmetros, se faz necessário aplicar modelos (teóricos ou empíricos) aos dados experimentais.

Diversos modelos têm sido propostos para descrever dados de cinética de adsorção, e podem ser genericamente divididos em dois grandes grupos: i) modelos de reação e; ii) modelos de difusão. Os modelos reacionais foram desenvolvidos originalmente para cinéticas de reações químicas, baseando-se no processo como um todo. Já os modelos de difusão são construídos seguindo os passos consecutivos que ocorrem para que a adsorção ocorra (difusão no líquido em volta as partículas de adsorvente; difusão no líquido dentro dos poros do adsorvente; adsorção e dessorção do adsorvato no sítio ativo) (QIU et al., 2009).

A cinética de adsorção é um fenômeno avaliado nos estudos de adsorção, sendo encontrado em praticamente todos os trabalhos de adsorção em batelada. Os modelos de Pseudo primeira-ordem e Pseudo segunda-ordem são os mais utilizados, contudo outros modelos também são aplicados como o modelo de Elovich ou Avrami (CARDOSO et al., 2011; ROYER et al., 2009, 2010; VARGAS et al., 2012). Embora aparentemente simples, o uso destes modelos deve ser realizado com cuidado para evitar equívocos, principalmente quanto ao uso da equação na forma correta (TRAN et al., 2017).

### 2.3.1.1 Modelo pseudo primeira-ordem

O modelo cinético apresentado por Lagergren é, provavelmente, o primeiro modelo desenvolvido que descreva a adsorção em sistemas líquido-sólido baseado na capacidade do

sólido, em 1898 (HO, 2004a). A equação apresentada por LAGERGREN (1898) pode ser representada como na Equação 2.4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2.4)$$

onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a taxa constante.

#### 2.3.1.2 Modelo pseudo segunda-ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem desenvolvido por BLANCHARD, MAUNAYE e MARTIN (1984), e mais tarde por HO e MCKAY (1998), considera que se a taxa de sorção é um mecanismo de segunda ordem, um modelo de pseudo segunda-ordem pode ser expresso através da seguinte relação (Equação 2.5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.5)$$

onde  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a taxa constante.

#### 2.3.1.3 Modelo de Elovich

Outro modelo geralmente utilizado para caracterizar as cinéticas de adsorção é o modelo cinético de Elovich (AHARONI e TOMPKINS, 1970; WU, TSENG e JUANG, 2009). A equação do modelo de Elovich é geralmente expressa como apresentado pela Equação 2.6.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é uma constante correlacionada com a taxa inicial ( $dq_t/dt \rightarrow \alpha$  quando  $q \rightarrow 0$ ) e  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a dessorção.

#### 2.3.1.4 Modelo de Avrami

Recentemente, o modelo de Avrami passou a ser utilizado para prever diversos sistemas de cinética de adsorção de corantes em diferentes adsorventes, como carvão ativado (ROYER et al., 2009; VARGAS et al., 2012, 2011), quitina e quitosana (DOTTO, VIEIRA e

PINTO (2012) e bioissorvente (CARDOSO et al., 2011). Entretanto, o uso deste modelo foi fortemente criticado por OLADOJA (2015), pois, segundo o autor, o desenvolvimento do modelo não tem base teórica ligada à adsorção, sendo adaptado de estudos de decomposição térmica. A equação do modelo de Avrami foi adaptada e descrita por LOPES et al. (2003) na seguinte forma (Equação 2.7).

$$q_t = q_{Av}(1 - \exp(-k_{Av}t)^{n_{Av}}) \quad (2.7)$$

onde  $k_{Av}$  é a constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_{Av}$  é a capacidade de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n_{Av}$  é a ordem de reação fracionária que pode ser relacionada com o mecanismo de adsorção (DOTTO, VIEIRA e PINTO, 2012).

O uso do modelo e Avrami em sistemas de adsorção se apresentou satisfatório para a grande maioria dos casos onde foi estudado. Entretanto, este modelo tem sido contestado (OLADOJA, 2015) e seu uso deve ser avaliado com cautela. Como possui caráter exponencial (o que confere, ao menos aparentemente, similaridade com os dados experimentais obtidos através das cinéticas de adsorção), o modelo de Avrami leva vantagem quanto aos modelos de Pseudo primeira ordem ou Pseudo segunda ordem, pois possui três parâmetros enquanto que estes modelos possuem apenas dois, quando se compara o ajuste através do coeficiente de determinação. Espera-se que o modelo com maior número de parâmetros irá fornecer um valor de  $R^2$  maior.

#### 2.3.1.5 Modelo de Weber e Morris

O mecanismo que controla a adsorção pode ser avaliado utilizando o modelo de WEBER e MORRIS (1963). A hipótese do modelo (Equação 2.8) é que a difusão intrapartícula é a resistência mais significativa para que a adsorção.

$$q_t = k_{WM}\sqrt{t} + B \quad (2.8)$$

onde  $k_{WM}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) é o coeficiente de transferência de massa e  $B$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante associada à espessura da camada limite

O modelo assume que se a taxa cinética de adsorção aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo ( $B = 0$ ), a única resistência que controla o fenômeno é a difusão intrapartícula (TAN e HAMEED, 2017). Caso diversas regiões lineares sejam observadas ( $B \neq 0$ ), o processo é controlado por um mecanismo de vários passos (TRAN et al., 2017).

### 2.3.2 Isotermas de adsorção

Conhecido o tempo de equilíbrio, é possível realizar o estudo termodinâmico, realizado por meio das isotermas de adsorção.

As isotermas são obtidas através da relação entre a quantidade de adsorvato presente na fase sólida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) e a concentração de adsorvato na fase líquida no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) à temperatura constante. É possível realizar estudo do equilíbrio através de isobáricas de adsorção ou isosteres de adsorção. Contudo, por ser experimentalmente mais acessível, o estudo isotérmico é o mais utilizado (MYERS, 1999; SHAW, 1992).

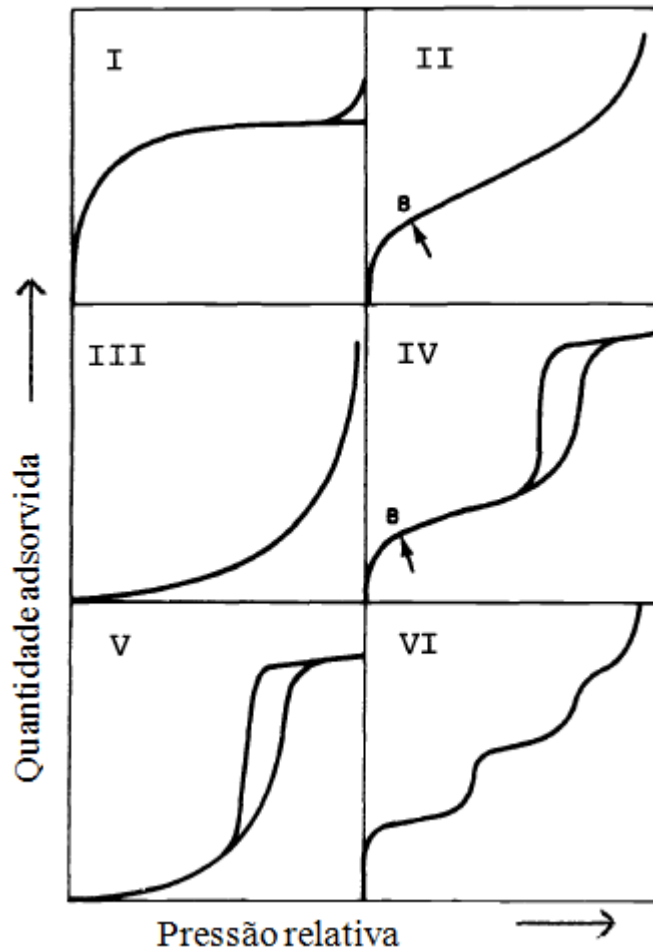
Dependendo do tipo de interação existente entre adsorvato e adsorvente, uma grande variedade na forma apresentada pelas isotermas pode ser observada experimentalmente. Existem discordâncias entre autores quanto à classificação dos diferentes tipos de isotermas, entretanto a mais aceita é a apresentada pela “*International Union Of Pure And Applied Chemistry*” (IUPAC) com seis tipos distintos, que estão apresentados pela FIGURA 2.3 (SING, 1985).

Cada formato obtido indica mecanismos de equilíbrios diferentes. Um breve resumo de cada tipo de isoterma é apresentado a seguir.

- Tipo I: comumente obtida quando sólidos microporosos com pequena área superficial externa (como carvões ativados e peneiras moleculares) são utilizados, sendo a taxa limitante do processo governada pela acessibilidade ao volume dos poros;
- Tipo II: geralmente obtido quando adsorventes não porosos ou macro porosos são utilizados. O ponto B, o início da faixa linear da isoterma, indica que a monocamada está completa e as camadas seguintes começam a ser formadas;
- Tipo III: é uma isoterma incomum caracterizada por uma fraca interação entre adsorvente e adsorvato, principalmente comparada às interações adsorvato-adsorvato. Ocorre geralmente em adsorventes não porosos;
- Tipo IV: apresentam histerese associada à condensação capilar dentro dos mesoporos. Ocorre em adsorventes que possuem grande porcentagem de mesoporos;
- Tipo V: é um tipo de isoterma similar a isoterma de tipo III, entretanto possui histerese e ocorre quando são utilizados adsorventes porosos;
- Tipo VI: ocorre quando a formação de multicamadas é observada em adsorventes homogêneos. Cada degrau está relacionado com a formação de uma camada adsorvida (MYERS, 1999; RUTHVEN, 1985; SHAW, 1992; SING, 1985).

Diversos modelos matemáticos têm sido propostos para a interpretação das isotermas de adsorção. Alguns foram desenvolvidos com bases teóricas, outros a partir de interpretação estatística dos resultados e outros de forma empírica. Alguns destes são descritos a seguir.

FIGURA 2.3 – TIPOS DE ISOTERMAS



FONTE: Adaptado de SING (1985).

#### 2.3.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918) é o modelo mais simples desenvolvido para representar a adsorção química, embora em vários casos consiga obter resultados satisfatórios em dados de fisiossorção. As seguintes hipóteses foram levantadas para a construção do modelo:

- Moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios ativos bem definidos;
- Cada sítio ativo pode ser ocupado por uma única molécula de adsorvato;
- Todos os sítios possuem energia equivalente;
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas e sítios ativos vizinhos.



Deste modo, o modelo de Langmuir prevê a formação de uma única camada adsorvida (monocamada). Logo, o número de sítios livres ( $q_0$ ) deve ser igual ao numero de sítios totais ( $q$ ) menos o numero de sítios ocupados ( $q_1$ ) (Equação 2.9).

$$q_0 = q - q_1 \quad (2.9)$$

A taxa de adsorção dever ser proporcional ao número de sítios livres:  $K_{ad}Pq_0$ , onde  $K_{ad}$  é uma constante relacionada à adsorção. A taxa de dessorção deve ser proporcional ao numero de moléculas adsorvidas:  $K_dq_1$ , onde  $K_d$  é uma constante relacionada à dessorção.

No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção. Deste modo:

$$K_dq_1 = K_{ad}Pq_0 \quad (2.10)$$

Somando as equações 2.09 e 2.10 e rearranjando, obtém-se:

$$\frac{q}{q_1} = \frac{K_{ad}P}{K_d + K_{ad}P} \quad (2.11)$$

As constantes  $K_{ad}$  e  $K_d$  podem ser agrupadas em uma única constante,  $K_L = \frac{K_{ad}}{K_d}$ . Para líquidos,  $P = C$ . Deste modo, o modelo de Langmuir pode ser escrito como:

$$q_{eq} = \frac{q_L K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.12)$$

onde  $q_L$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente obtido pela isoterma de Langmuir e  $K_L$  é a constante do modelo ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

### 2.3.2.2 Modelo de Freundlich

Embora o modelo de Langmuir represente bem alguns dados de adsorção, a restrição imposta ao considerar a formação da monocamada limita sua aplicabilidade, pois na maioria dos casos onde ocorre a fisiossorção, há a formação de mais de uma camada adsorvida. Uma alternativa é utilizar o modelo desenvolvido por Freundlich (Equação 2.13).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (2.13)$$

onde  $K_F$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $n_F$  são parâmetros do modelo.

Embora tenha sido desenvolvido empiricamente, é possível obter o modelo de Freundlich teoricamente assumindo que o calor de adsorção não é constante e varia exponencialmente com o aumento da superfície recoberta de adsorvente (MYERS, 1999).

### 2.3.2.3 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940) foi desenvolvido para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina presente em solução ácida (FOO e HAMEED, 2010). Esta isoterma considera interações entre adsorvato e adsorvente e assume que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura dos sítios ativos (FOO e HAMEED, 2010; GUPTA et al., 2013). O modelo é descrito pela Equação 2.14.

$$q_{eq} = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (2.14)$$

onde R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura (K),  $b_T$  é a constante relacionada ao calor de adsorção ( $\text{J mg}^{-1}$ ) e  $K_T$  é a constante de equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

### 2.3.2.4 Modelo de Redlich–Peterson

O modelo de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959) leva em consideração as características dos modelos da Langmuir e Freundlich. No numerador é utilizada uma relação linear com a concentração de equilíbrio, enquanto que no denominador esta relação é exponencial (Equação 2.15), sendo possível aplicar este modelo a sistemas tanto homogêneos como heterogêneos (AKPA e UNUABONAH, 2011; QIAO et al., 2009).

O parâmetro RD pode ser considerado como um indicador de qual isoterma é predominante. Valores próximos de 1 indicam que a predominância da equação de Langmuir, enquanto que valores próximos a 0 indicam o modelo de Freundlich.

$$q_{eq} = \frac{K_{RD1} C_{eq}}{1 + K_{RD2} C_{eq}^{RD}} \quad (2.15)$$

onde  $K_{RD1}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $K_{RD2}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e RD são as constantes do modelo.

### 2.3.2.5 Modelo de Sips

O modelo de SIPS (1948) também é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. É utilizada para predizer sistemas de adsorção heterogêneo (AKPA e UNUABONAH, 2011). Segundo SUBBAIAH e KIM (2016), em baixas concentrações o modelo se reduz a isoterma de Freundlich não obedecendo a lei de Henry, enquanto que em altas concentrações o modelo prediz a característica da monocamada descrita pela isoterma de Langmuir. É representado pela Equação 2.16.

$$q_{eq} = \frac{K_S C_{eq}^S}{1 + K_{SS} C_{eq}^S} \quad (2.16)$$

onde  $K_S$  ( $L g^{-1}$ ),  $K_{SS}$  ( $L mg^{-1}$ ) e  $S$  são as constantes do modelo de Sips. Similarmente como no modelo de Redlich-Peterson, a constante exponencial caracteriza o modelo sendo mais próximo ao modelo de Langmuir quando  $S$  próximo de 1 e mais próximo ao modelo de Freundlich quando  $S$  é próximo de 0.

### 2.3.2.6 Modelo de Jovanovic

Em seu trabalho publicado em 1969, onde critica o conceito de adsorção física nos modelos de Langmuir e BET, JOVANOVIĆ (1969) derivou duas isotermas, propondo uma para adsorção em monocamada (Equação 2.17) e outra para adsorção em multicamadas (Equação 2.18).

$$V = V_m \{1 - \exp(-ax)\} \quad (2.17)$$

onde  $V$  é o volume adsorvido,  $V_m$  é o volume da monocamada,  $x$  é a pressão relativa da fase gás no equilíbrio e  $a$  é uma constante que descreve a adsorção na monocamada.

$$V = V_m \{1 - \exp(-ax)\} \exp(bx) \quad (2.18)$$

onde  $b$  é uma constante que descreve a segunda camada adsorvida.

Admitindo o líquido sendo incompressível, em um sistema de adsorção sólido-líquido, as Equações 2.19 e 2.20 tornam-se:

$$q_{eq} = q_j \{1 - \exp(-K_j C_{eq})\} \quad (2.19)$$

onde  $q_j$  é a capacidade do adsorvente ( $mg g^{-1}$ ) e  $K_j$  é a constante de Jovanovic ( $L mg^{-1}$ ).

$$q_{eq} = q_J \{1 - \exp(-K_j C_{eq})\} \exp(K_{jj} C_{eq}) \quad (2.20)$$

onde  $K_{jj}$  é a segunda constante de Jovanovic ( $L \text{ mg}^{-1}$ ).

### 2.3.2.7 Harkins–Jura

Outro modelo proposto para prever dados para adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas (HADI e SAMARGHANDI, MCKAY, 2010; VARGAS et al., 2011), é o modelo de Harkins-Jura (HARKINS e JURA, 1944). O modelo é representado pela Equação 2.21.

$$q_{eq} = \left( \frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \ln C_{eq}} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

onde  $A_{HJ}$  e  $B_{HJ}$  são constantes do modelo. Este modelo pode ser um indicativo de isotermas do tipo II, pois se ajusta bem as isotermas de umidade em alimentos.

### 2.3.2.8 Modelo de Toth

O modelo de TOTH (1971) foi desenvolvido empiricamente para melhorar o ajuste da isoterma de Langmuir em sistemas heterogêneos (VARGAS et al., 2011). O modelo de Toth é geralmente apresentado pela literatura como na Equação 2.22.

$$q_{eq} = \frac{q_{To} C_{eq}}{(b_{To} + C_{eq}^{n_{To}})^{n_{To}}} \quad (2.22)$$

onde  $q_{To}$  é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ), enquanto que  $b_{To}$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $n_{To}$  são constantes do modelo de Toth.

### 2.3.2.9 Dubinin–Radushkevich

A isoterma de Dubinin–Radushkevich (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947) é um modelo empírico que foi desenvolvido para prever vapor supercrítico em sólidos microporosos. A equação do modelo pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_{eq} = q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (2.23)$$

onde  $q_{DR}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_{DR}$  são constantes do modelo. O parâmetro  $\varepsilon$  é correlacionado da seguinte forma (Equação 2.24):

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (2.24)$$

onde  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura (K).

Substituindo a Equação 2.24 na Equação 2.23, obtemos:

$$q_{eq} = q_{DR} \exp \left[ -K_{DR} \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right)^2 \right] \quad (2.25)$$

É possível estimar a energia livre média por molécula de adsorvato ( $E$ ) através do parâmetro  $K_{DR}$ , utilizando a seguinte relação (Equação 2.26):

$$E = \frac{1}{(2K_{DR})^{1/2}} \quad (2.26)$$

### 2.3.2.10 Modelo de Hill

O modelo de adsorção competitiva não ideal (NICA) foi postulado com base na equação descrita por Hill (HILL, 1910), onde esta equação poderia descrever a ligação de diferentes espécies em um substrato homogêneo (RINGOT et al., 2007). O modelo assume que a adsorção é um fenômeno cooperativo devido à habilidade do adsorvato ligado a um sítio interferir na ligação desta mesma molécula em um sítio diferente do adsorvente. A equação do modelo é como apresentada na Equação 2.27.

$$q_{eq} = \frac{q_H C_{eq}^{n_H}}{K_H + C_{eq}^{n_H}} \quad (2.27)$$

onde  $q_H$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) enquanto que  $K_H$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n_H$  são constantes do modelo.

### 2.3.3 Leito Fixo

O leito empacotado é um processo efetivo para ciclos de adsorção e dessorção, na medida em que permite maior eficiência na utilização da capacidade do adsorvente resultando em um efluente de maior qualidade. É um processo que pode ser automatizado, é de fácil aumento de escala (laboratorial – industrial) e que pode alcançar alta purificação da corrente alimentada (AKSU e GÖNEN, 2004; RUTHVEN, 1985).

Dados obtidos em experimentos em batelada são úteis para fornecer informações sobre o sistema adsorvato-adsorvente, entretanto estes dados não são ideais para aplicação em sistemas de modo contínuo, onde o tempo de contato é geralmente inferior ao tempo de equilíbrio (HAN et al., 2007a; SRIVASTAVA et al., 2008). Os testes em batelada são complementados com dados em modo contínuo para determinar requerimentos do sistema, tais como o tempo de contato e a capacidade de adsorção do leito. Estes parâmetros são obtidos através das curvas de ruptura (*breakthrough curves*) (MORENO-CASTILLA, 2004).

O estudo das curvas de ruptura é comumente realizado através conceito da zona de transferência de massa (ZTM) (MORENO-CASTILLA, 2004). A ZTM se forma no início da coluna onde a adsorção está ocorrendo, e se move através do leito na medida em que o adsorvente se satura, até atingir a saída do leito. O tamanho da ZTM é determinado por vários fatores, tais como: interações adsorvente-adsorvato, tamanho e forma do adsorvente, quantidade de adsorvente no leito, concentração de alimentação, vazão de alimentação, tempo de residência do adsorvato no leito, entre outras. Dentre estas, a altura do leito ( $Z$ ), concentração do soluto na alimentação ( $C_0$ ) e vazão de alimentação ( $Q$ ) afetam consideravelmente o comportamento da ZTM (AL-DEGS et al., 2009), e por isto são os parâmetros operacionais mais estudados. O tamanho da ZTM (mm) pode ser estimado utilizando a seguinte relação (Equação 2.28) (RUTHVEN, 1985):

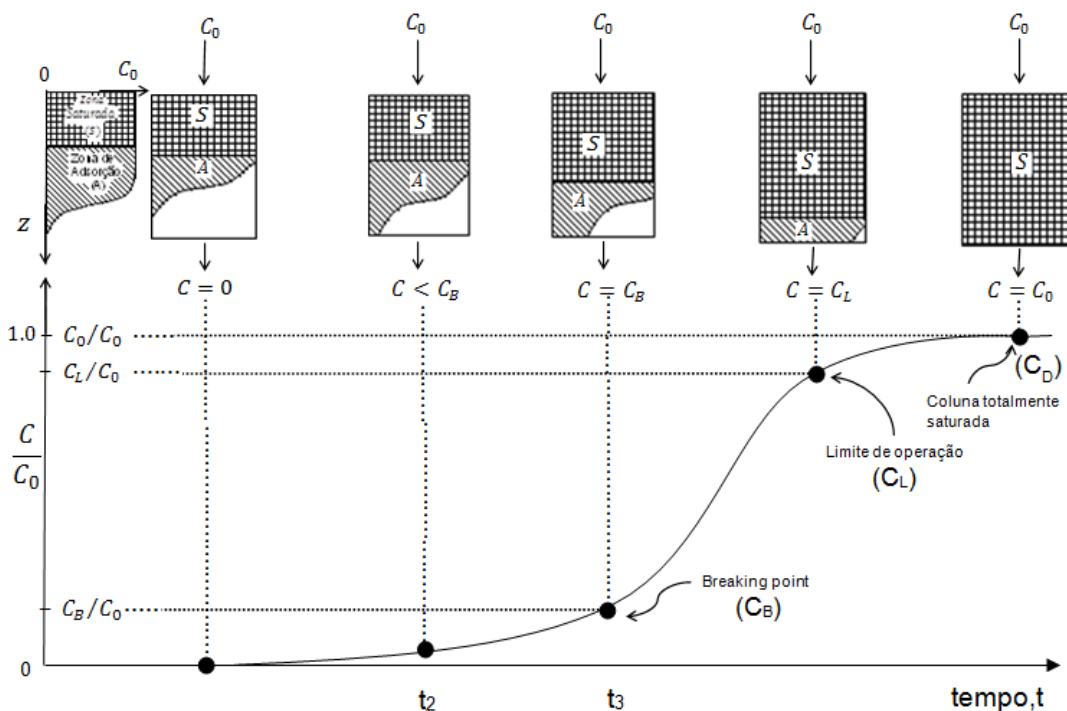
$$ZTM = Z \left( 1 - \frac{t_{break}}{t_{sat}} \right) \quad (2.28)$$

onde  $Z$  é a altura total do leito empacotado (mm),  $t_{break}$  é o tempo necessário para a coluna atingir o ponto de ruptura (min) e  $t_{sat}$  é o tempo necessário para saturar o leito (min).

As curvas de ruptura são representadas por gráficos de tempo *versus*  $C_t/C_0$ , em que  $C_t/C_0$  se refere à razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um dado tempo  $t$  e a concentração inicial do soluto na alimentação do sistema. A transferência de massa da solução para o adsorvente inicia-se no primeiro contato logo na entrada do leito. Enquanto o

fluido passa através do leito, a concentração do soluto no fluido cai rapidamente com a distância do leito. Com o fluxo contínuo de solução no leito, o adsorvente na entrada do leito fica saturado com o soluto, e a transferência de massa passa a ocorrer em um ponto um pouco além da entrada. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a zona de transferência de massa alcance a saída do leito (GEANKOPLIS, 1993). A FIGURA 2.4 apresenta uma curva de ruptura característica comparada com a posição da zona de transferência de massa em diversos pontos do leito fixo.

FIGURA 2.4 – CURVA DE RUPTURA GENÉRICA COMPARADA À POSIÇÃO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.



FONTE: ADAPTADO DE WEBER JR. & SMITH (1986).

Do início do processo até o tempo  $t_2$ , a concentração do soluto na saída da coluna é próxima de zero até quando a zona de transferência de massa alcança a saída do leito, no tempo  $t_3$ . Então, a concentração da saída começa a aumentar até chegar ao ponto  $C_B$ , que é chamado de “*break point*”. Após alcançar este ponto, a concentração da saída aumenta rapidamente até o ponto  $C_D$ , que caracteriza o final da curva de ruptura, e indica que o leito está saturado. O “*break point*” é atingido quando a concentração de saída atinge uma concentração particular, que pode ser atribuído para varias razões de  $C_b/C_0$  (SRIVASTAVA et al., 2008). O ponto  $C_D$  é atingido quando se torna próximo de  $C_0$ , ou seja,  $C_d/C_0 \approx 1$ .

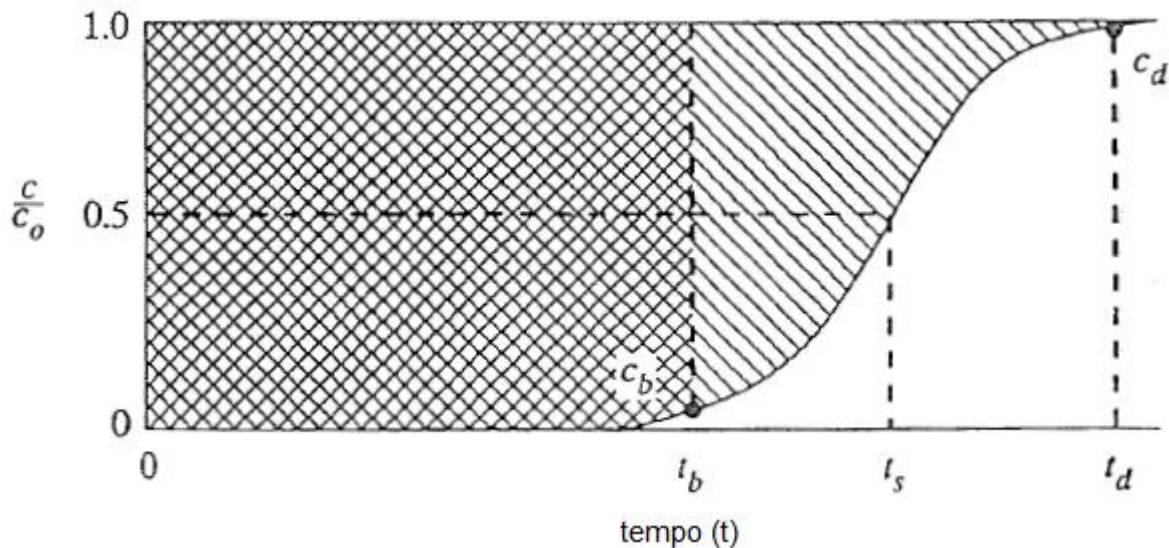
(GEANKOPLIS, 1993). O ponto  $C_L$  é o limite de operação, onde o uso da coluna é inviável devido à coluna já estar no limite de saturação (WEBER JR.; SMITH, 1986).

A capacidade total do leito ( $q_{total}$ , mg) pode ser estimada pela área entre a curva de ruptura e a linha  $C/C_0 = 1$  (Equação 2.29), representada na FIGURA 2.5.

$$t_{sat} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.29)$$

onde  $C$  é a concentração de adsorvato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $t_{sat}$  é o tempo de operação até que o leito fique completamente saturado ( $C/C_0 = 1$ ).

FIGURA 2.5 – CÁLCULO DA CAPACIDADE DA COLUNA.



FONTE: GEANKOPLIS (1993).

### 2.3.3.1 Modelagem do leito fixo

Em um sistema ideal, onde não há resistência à transferência de massa, o perfil de concentração na saída da coluna dever ser igual ao perfil de concentração na entrada do leito, com um atraso correspondente ao carregamento da coluna, função degrau. Em um sistema real, a resposta de saída é dispersa devido aos efeitos combinados de dispersão axial e resistência à transferência de massa. Conhecer o tempo de atraso fornece informações a respeito do equilíbrio de adsorção e conhecer a dispersão da resposta fornece informações sobre a cinética de sorção e sobre a dispersão axial no leito. Para obter estas informações, dados experimentais devem ser comparados com dados teóricos, que podem ser obtidos através de um modelo adequado ao sistema experimental proposto (RUTHVEN, 1985). A



modelagem matemática também pode fornecer indícios dos fenômenos observados, e assim possibilitar a compreensão dos mecanismos envolvidos.

A predição das curvas de ruptura através de dados de equilíbrio e cinéticos também é importante, pois é um método para predição da capacidade da coluna sem a necessidade da aquisição de dados experimentais (RUTHVEN, 1985).

Um modelo matemático rigoroso para simulação de uma coluna de leito fixo pode ser desmembrado em três sub-modelos: um modelo para o leito (concentração de adsorvato no fluido), outro para as partículas (difusão) e um terceiro para o equilíbrio de adsorção (que acopla os dois primeiros) (SCHEER, 2002; SERBEZOV e SOTIRCHOS, 1999).

O balanço de massa diferencial no leito fixo e em uma partícula fornece um ponto de início para o desenvolvimento de um modelo matemático que poderá descrever as curvas de ruptura de um determinado sistema (RUTHVEN, 1985). Considerando um elemento do leito, como apresentado na FIGURA 2.6, que é alimentado por uma corrente de fluxo ascendente contendo uma concentração  $C(z,t)$  de espécies adsorváveis, o balanço de massa pode ser representado pela Equação 2.30.

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial(vC)}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.30)$$

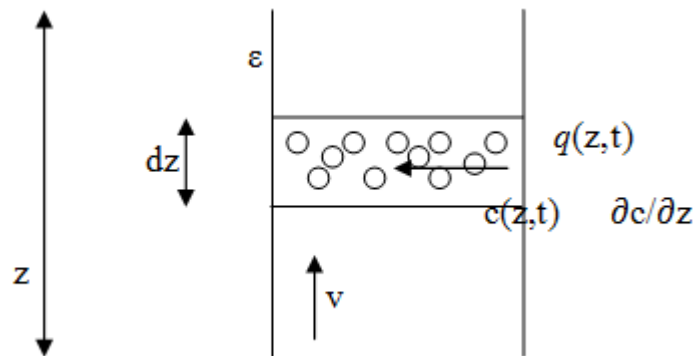
onde  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial,  $C$  é a concentração do adsorvato na fase fluida,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $q$  é a concentração de adsorvato na fase sólida.

A taxa de adsorção em uma partícula de adsorvente pode ser escrita como na Equação 2.31.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(q, C) \quad (2.31)$$

As alterações causadas por uma mudança na concentração de alimentação do leito envolvem a zona de transferência de massa que se propaga ao longo do leito, com velocidade característica determinada pela isoterma de equilíbrio. A localização desta zona de transferência pode ser obtida através de um balanço de massa no leito, mas para determinar o formato do perfil de concentração na zona de transferência de massa, as equações 2.30 e 2.31 deve ser resolvidas simultaneamente (RUTHVEN, 1985).

FIGURA 2.6 – ELEMENTO DE UM LEITO FIXO.  $V$  = VELOCIDADE DA CORRENTE;  $Z$  = ALTURA DO LEITO;  $\varepsilon$  = POROSIDADE DO LEITO.



FONTE: ADAPTADO DE RUTHVEN (1985).

### 2.3.3.2 Modelos analíticos

A resolução de um modelo robusto, como o apresentado pelas Equações 2.30 e 2.31, não é simples e envolvem diversos métodos matemáticos que dependem do modelo obtido através da análise do aparato experimental. Neste sentido, algumas equações analíticas são amplamente utilizadas pela literatura para descrever dados de leito fixo. Por serem apresentadas em forma analítica, o ajuste destes modelos aos dados experimentais pode ser facilmente realizado utilizando a regressão por mínimos quadrados através de softwares comerciais como o Origin, Statistica e Excel.

Os principais modelos utilizados pela literatura são os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Bohart–Adams, BDST, Wolborska, Clark e Yan. Para ajustar estes modelos são utilizadas as equações lineares e não lineares. Contudo, poucos trabalhos foram realizados comparando o desempenho das equações nas duas formas, algo amplamente apresentado pela literatura no ajuste de modelos de dados de batelada. Devido a presença da função logarítmica nas equações lineares, espera-se um desempenho inferior dos modelos arranjados nesta forma.

Inconsistências a respeito da similaridade nas equações entre alguns modelos já foram apresentadas pela literatura, sendo demonstrado por CHU (2010) que os modelos de Bohart–Adams e Thomas (na forma comumente apresentada pela literatura) são matematicamente análogas. Os modelos de Thomas e Yoon e Nelson também são matematicamente análogos (CALERO et al., 2009; ZHANG et al., 2011). O modelo de Wolborska também foi citado como sendo analiticamente igual ao modelo de Bohart-Adams (AKSU e GÖNEN, 2004). Neste contexto, quatro dos modelos comumente utilizados pela literatura são

matematicamente análogos. Ou seja, é possível obter os parâmetros destes quatro modelos a partir de um único ajuste.

Embora simples, o ajuste dos modelos analíticos nas curvas de ruptura deve ser feito cautelosamente, a fim de evitar erros nas equações dos modelos. A seguir, é apresentada uma revisão dos modelos analíticos citados acima.

#### 2.3.3.2.1 Modelo de Thomas

O modelo apresentado por THOMAS (1944) foi desenvolvido para descrever a performance da troca iônica em zeólitas. Os pressupostos foram:

- Propriedades físicas constantes do adsorvato e adsorvente;
- Difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- Temperatura e pressão constantes durante todo o processo;
- Dispersão axial e radial desprezíveis na coluna;
- A sorção é descrita por uma expressão de pseudo segunda-ordem (Equação 2.32).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{t1}C(q_m - q) - k_{t2}q \quad (2.32)$$

onde  $q_m$  é a capacidade do adsorvente, e  $k_{t1}$  e  $k_{t2}$  são constante relacionadas com a adsorção e dessorção, respectivamente. Quando  $\partial q / \partial t = 0$  (equilíbrio), a Equação 2.32 se torna a isoterma de Langmuir (Equação 2.12), onde  $k_L = k_{t1} / k_{t2}$ .

A solução analítica para as Equações 2.30 e 2.32 obtida por Thomas e generalizada por Hiester e Vermulen (CHU, 2010), é apresentada pela Equação 2.33.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J((n_T/r_T), n_T T_T)}{J((n_T/r_T), n_T T_T) + [1 - J(n_T, (n_T T_T/r_T))] \exp \left[ \left( 1 - \left( \frac{1}{r_T} \right) \right) (n_T - n_T T_T) \right]} \quad (2.33)$$

Em que,

$$r_T = 1 + k_L C_0 \quad (2.34)$$

$$n_T = \frac{\rho_p q_m k_{t1} Z (1 - \varepsilon)}{v \varepsilon} \quad (2.35)$$

$$T_r = \frac{\varepsilon\left(\frac{1}{b}\right) + C_0}{\rho_p q_m (1 - \varepsilon)} \left(\frac{vt}{Z} - 1\right) \quad (2.36)$$

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \tau) I_0(2\sqrt{y\tau}) d\tau \quad (2.37)$$

onde  $I_0$  é a função Bessel de ordem zero de primeiro tipo. Segundo CHU (2010) a Equação 2.33 não é simples de se resolver, sendo possível o uso de cartas (representações gráficas de solução de Thomas) ou realizando uma aproximação para calcular a função  $J$ .

#### 2.3.3.2.2 Modelo de Bohart-Adams

O modelo apresentado por BOHART e ADAMS (1920), teve como pressuposto uma interação adsorvente-adsorvato quase-química, representada pela Equação 2.38.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{BA} C (q_0 - q) \quad (2.38)$$

No equilíbrio ( $\partial q / \partial t = 0$ ), a Equação 2.38 torna-se uma relação de equilíbrio retangular ou irreversível. Negligenciando a dispersão axial, a resolução das equações 2.30 e 2.38 resulta no modelo de Bohart-Adams (Equação 2.39).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA} C_0 \left(t - \frac{Z}{v}\right))}{\exp\left(k_{BA} C_0 \left(t - \frac{Z}{v}\right)\right) + \exp\left(\frac{k_{BA} \rho_p q_{BA} Z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)\right) - 1} \quad (2.39)$$

onde  $k_{BA}$  é o coeficiente de transferência de massa ( $\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $Z$  é altura do leito (cm),  $v$  é a velocidade intersticial ( $\text{cm min}^{-1}$ ),  $\rho_p$  é a densidade aparente do adsorvente ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $q_{BA}$  é a capacidade de adsorção do leito ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

Algumas simplificações podem ser feitas (CHU, 2010). A expressão:

$$\rho_p q_{BA} (1 - \varepsilon) = \left(\frac{\text{massa de adsorvente}}{\text{volume do leito}}\right) \left(\frac{\text{massa de adsorvato}}{\text{massa de adsorvente}}\right)$$

possui unidade de "massa de adsorvato"/"volume de leito", que é definida como a capacidade de adsorção por volume do leito ( $N_0$ );  $v\varepsilon$  é a velocidade superficial ( $u$ ). O termo  $Z/v$  (tempo que o adsorvato leva para entrar e sair do leito) é muito menor do que  $t$ . Deste modo, a Equação 2.39 se transforma em:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA}C_0t)}{\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right) - 1} \quad (2.40)$$

A Equação 2.40 pode ainda ser transformada da seguinte forma:  $u = Q/Area$ , logo o segundo termo do denominador se torna  $\exp\left(\frac{k_{BA}N_0ZArea}{Q}\right)$ . O termo:

$$N_0ZArea = \left(\frac{\text{massa de adsorvato}}{\text{volume do leito}}\right)(\text{altura do leito})(\text{área transversal do leito})$$

tem unidade de massa de adsorvente, que pode ser substituído pelo termo  $q_{BA}m$ . Além disto, o somatório  $\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right)$  é consideravelmente maior do 1, Logo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA}C_0t)}{\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BA}q_{BA}m}{Q}\right)} \quad (2.41)$$

Aplicando propriedades de logaritmos (APÊNDICE 1), obtemos a Equação 2.42.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{BA}q_{BA}m}{Q} - k_{BA}C_0t\right)} \quad (2.42)$$

Substituindo  $k_{BA}$  por  $k_{Th}$  e  $q_{BA}$  por  $q_{Th}$ , obtemos o modelo usualmente denominado de modelo de Thomas (Equação 2.43):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (2.43)$$

onde  $k_{Th}$  é o coeficiente de transferência de Thomas ( $\text{mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $q_{Th}$  é a capacidade de adsorção do leito ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente presente no leito e  $Q$  é a vazão volumétrica alimentada no leito ( $\text{mL min}^{-1}$ ). Deste momento em diante, o modelo usualmente denominado pela literatura de Thomas, será tratado como Thomas\*.

Segundo CHU (2010) os resultados obtidos com os modelos de Thomas (Equação 2.33) e Bohart-Adams (Equação 2.40) são similares, uma vez que o modelo de Bohart-Adams pode ser considerado como uma simplificação do modelo de Thomas (isoterma retangular ou irreversível). O autor cita que esta similaridade, possivelmente, causou a atribuição equivocada da Equação 2.43 ao modelo de Thomas e ainda reitera que os modelos não foram concebidos de forma análoga (isoterma de Langmuir no modelo de Thomas e isoterma retangular no modelo de Bohart-Adams).

É possível transformar a Equação 2.40 e 2.43 em formas lineares, obtendo-se as Equações 2.44 e 2.45, respectivamente.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right) - 1\right) - k_{BA}C_0t \quad (2.44)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA}q_{BA}m}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (2.45)$$

A Equação 2.40 pode ser simplificado para a faixa inicial da curvas de ruptura, sendo esta simplificação representada pela Equação 2.46 (linear) ou 2.47 (não linear). Estas duas equações estão limitadas a faixa inicial da curva de ruptura  $C/C_0 < 0,05$ , mas em alguns trabalhos o ajuste é feito para valores menores do que 0,5 ou em toda a faixa experimental.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{BA}C_0t - \frac{k_{BA}N_0Z}{u} \quad (2.46)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(k_{BA}C_0t - \frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right) \quad (2.47)$$

#### 2.3.3.2.3 Modelo de Yoon e Nelson

O modelo de YOON e NELSON (1984) também apresenta equação matematicamente análoga ao modelo de Bohart-Adams. O modelo de Yoon e Nelson é uma modificação do modelo de Wheller, que foi proposta para reduzir desvios experimentais em altas concentrações na saída do leito (WOOD e MOYER, 1989). A equação do modelo descrita por WOOD e MOYER (1989) está representada pela Equação 2.48.

$$\ln\left(\frac{C_0 - C}{C}\right) = -\frac{k_{YN}C_0t}{q_{YN}\rho_L} + \frac{k_{YN}m}{Q\rho_L} \quad (2.48)$$

onde  $k_{YN}$  é a taxa constante de Yoon e Nelson ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração de adsorvato na fase líquida no início do processo ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $q_{YN}$  é a capacidade de adsorção de Yoon e Nelson ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\rho_L$  é a densidade de bulk do leito ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente no leito (g) e  $Q$  é a vazão volumétrica alimentada no leito ( $\text{mL min}^{-1}$ ).

A Equação 2.48 pode ser facilmente transformada na sua forma exponencial (Equação 2.49).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{YN}m}{Q\rho_L} - \frac{k_{YN}C_0t}{q_{YN}\rho_L}\right)} \quad (2.49)$$

A densidade do leito é relacionada com a densidade aparente do adsorvente através da relação apresentada na Equação 2.50 (CHU, 2010).

$$\rho_L = (1 - \varepsilon)\rho_p \quad (2.50)$$

Agrupando a relação  $N_0 = \rho_p q_{YN}(1 - \varepsilon)$  com a Equação 2.50, obtemos que  $\rho_L = N_0/q_{YN}$ . Substituindo na Equação 2.49, obtém-se a Equação 2.51:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{YN}q_{YN}m}{QN_0} - \frac{k_{YN}C_0t}{N_0}\right)} \quad (2.51)$$

onde o termo  $k_{YN}/N_0$  tem a mesma unidade de  $k_{Th}$ .

Portanto, a Equação 2.51 é matematicamente análoga as Equações 2.42 e 2.43. Contudo, o modelo de Yoon e Nelson é amplamente expresso através do tempo necessário para que o leito atinja 50% da saturação ( $\tau = t_{sat}/2$ ). Do balanço de massa no leito por unidade mássica, obtém-se que:

$$q_{YN} = \frac{(0,5)QC_02\tau}{m} \quad (2.52)$$

Logo,

$$q_{YN}m = QC_0\tau \quad (2.53)$$

Substituindo a relação 2.53 na Equação 2.51, obtém-se:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{YN}C_0\tau}{N_0} - \frac{k_{YN}C_0t}{N_0}\right)} \quad (2.54)$$

A relação entre  $N_0$  e  $C_0$  pode ser incorporada em  $k_{YN}$ . Deste modo, a Equação 2.54 se reduz a Equação 2.55, que é a forma apresentada pela literatura do modelo de Yoon e Nelson.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t)} \quad (2.55)$$

A Equação 2.55 pode ser transformada para obter uma relação linear (Equação 2.56).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad (2.56)$$

#### 2.3.3.2.4 Modelo bed depth service time

O modelo "bed depth service time" (BDST) é um rearranjo matemático (Equação 2.57) do modelo de Bohart-Adams, que transforma a Equação 2.40 em uma forma linearizada explícita em  $t$  (APÊNDICE 2). Este rearranjo foi proposto por HUTCHINS (1973), onde é possível obter os valores de  $N_0$  e  $k_{BDST}$  através do gráfico de  $t \times Z$ .

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 u} - \frac{1}{k_{BDST} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (2.57)$$

Neste caso, é necessário pelo menos três curvas de ruptura distintas, onde se varia apenas a altura do leito. Fixa-se diversos valores para  $C/C_0$  em cada altura, obtendo um tempo para cada  $C/C_0$ . O gráfico da altura do leito versus o tempo de ruptura obtido deve resultar em uma reta (SINGH, SRIVASTAVA e MALL, 2009).

Em alguns trabalhos o modelo denominado BDST é denominado corretamente como sendo o modelo de Bohart-Adams, mas é utilizado em sua forma não linear (Equação 2.41), o que pode gerar mal-entendidos indicando a presença de dois modelos distintos. A grande vantagem do modelo BDST, na forma como foi proposto, é a de verificar a possibilidade de *scale up* do leito, uma vez que se utiliza curvas de ruptura em diferentes alturas (experimentos independentes) para realizar a regressão linear.

#### 2.3.3.2.5 Modelo de Wolborska

Após uma análise de  $C/C_0$  entre  $10^{-5}$  até 1, WOLBORSKA (1989) observou duas regiões distintas nas curvas de ruptura experimentais (gases): *i)* uma região de baixa concentração entre  $10^{-5}$  e 0,05 e; uma região de alta concentração. A autora cita a importância da primeira região em estudos de tratamento de efluentes, pois a região ilustra a transferência de massa em baixas concentrações, condição comum em tratamento de água. A análise da primeira região, denominada região de ruptura, partindo de um balanço de massa do leito



(Equação 2.30) e admitindo uma isoterma convexa, resultou no modelo de Wolborska (Equação 2.58).

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0 t}{N_0} - \frac{\beta_a Z}{u} \quad (2.58)$$

onde  $C_0$  é a concentração do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $N_0$  é a concentração de adsorvato na fase sólida no leito ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $u$  é a velocidade do fluido ( $\text{cm min}^{-1}$ ).  $Z$  é altura do leito (cm) e  $\beta_a$  é o coeficiente de transferência efetivo ( $\text{min}^{-1}$ ).

Se o coeficiente de dispersão axial é negligenciável,  $\beta_a = \beta_0$ . Entretanto, quando isto não é verdadeiro, foi apresentada a seguinte relação (Equação 2.59):

$$\beta_a = \frac{Q}{2D} \left( \sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{Q^2}} - 1 \right) \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = k_{BA} C_0 t - \frac{k_{BA} N_0 Z}{u} \quad (2.59)$$

onde  $D$  é o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta_0$  é o coeficiente de transferência de massa que considera também a dispersão axial.

Em casos onde se conhece  $\beta_0$  e  $D$ , é possível determinar o tempo de ruptura da coluna, o que auxilia no design de colunas de adsorção.

Substituindo  $\beta_a/N_0$  por  $k$ , a Equação 2.59 se torna matematicamente análoga ao modelo de Bohart-Adams simplificado (Equação 2.46). É possível obter a Equação 2.59 na sua forma não linear (Equação 2.60), que também é matematicamente igual ao modelo de Bohart-Adams simplificado na forma não linear (Equação 2.47).

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left( \frac{\beta_a C_0 t}{N_0} - \frac{\beta_a Z}{u} \right) \quad (2.60)$$

#### 2.3.3.2.6 Modelo de Clark

CLARK (1987) desenvolveu um modelo para caracterizar e extrapolar condições operacionais da remoção de carbono orgânico total em carvão ativado. Utilizando a isoterma de Freundlich, Clark obteve a seguinte relação (Equação 2.61):

$$\begin{aligned}
C &= \left( \frac{C_0^{n_F-1}}{1 + A^{-rt}} \right)^{1/n_F-1} \\
A &= \left( \frac{C_0^{n_F-1}}{C_{ruptura}^{n_F-1}} \right) \exp(rt_{ruptura}) \\
r &= R(n_F - 1) \\
R &= \frac{k_{clark}Q}{u}
\end{aligned} \tag{2.61}$$

onde  $n_F$  é a constante do modelo de Freundlich;  $A$  (adimensional) e  $r$  ( $\text{min}^{-1}$ ) são constantes do modelo.

Embora seja um modelo de dois parâmetros, alguns trabalhos utilizam o modelo de Clark como um modelo de três parâmetros, sendo ajustado também a constante  $n_F$  (DEMARCHI, CAMPOS e RODRIGUES, 2013; WANG, LI e ZENG, 2015; ZHANG et al., 2011). Para verificar se o modelo é adequado, compara-se então os valores obtidos de  $n_F$  em leito fixo e em batelada.

#### 2.3.3.2.7 Modelo de Yan

Baseado em evidências experimentais, inferência estatística e no modelo de Thomas\*, YAN, VIRARAGHAVAN e CHEN (2001) desenvolveram o modelo denominado "Modified Dose-reponse" ou modelo de Yan (Equação 2.62).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q t}{q_{yan} m} \right)^{a_{yan}}} \tag{2.62}$$

onde  $a$  é a constante exponencial do modelo de Yan e  $q_{yan}$  é a capacidade do leito ( $\text{mg g}^{-1}$ ) do modelo de Yan.

A Equação 2.62 pode ser transformada em uma equação linear (Equação 2.63). Contudo, os autores recomendam o uso da forma linear apenas quando a regressão não linear não for acessível (softwares) (YAN, VIRARAGHAVAN e CHEN, 2001).

$$\ln \left( \frac{C}{C_0 - C} \right) = a_{yan} \ln(Qt) - a_{yan} \ln \left( \frac{q_{yan} m}{C_0} \right) \tag{2.63}$$

### 2.3.3.2.8 Similaridade entre os modelos analíticos

Por ser difícil a obtenção de modelos analíticos, os modelos obtidos apresentam similaridades e, mesmo partindo de pressupostos distintos, alguns apresentam equações matematicamente análogas, sendo possível obter um modelo genérico para os modelos de Thomas\*, Bohart-Adams e Yoon e Nelson na forma não linear (Equação 2.64, (CHATTERJEE e SCHIEWER, 2011)) e linear (Equação 2.65, (TAN e HAMEED, 2017)).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a - bt)} \quad (2.64)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a - bt \quad (2.65)$$

Para os modelos de Wolborska e Bohart-Adams simplificado (para baixas concentrações  $C/C_0 < 0,05$ ), forma genérica também é obtida na forma linear (2.66) e não linear (2.67).

$$\ln \frac{C}{C_0} = bt - a \quad (2.66)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp(bt - a) \quad (2.67)$$

Neste sentido, é possível obter alguns parâmetros que não são ajustados por um modelo, a partir dos parâmetros calculados por um outro modelo, sendo que tais parâmetros podem auxiliar no *design* de colunas de adsorção. Os parâmetros são:  $q_{leito}$  (mg g<sup>-1</sup>),  $q_{total}$  (mg),  $k_A$  (mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),  $k_B$  (min<sup>-1</sup>),  $\beta_a$  (min<sup>-1</sup>),  $N_0$  (mg mL<sup>-1</sup>) e  $\tau$  (min).

Utilizando o modelo de Bohart-Adams (Equação 2.40), estima-se os parâmetros  $N_0$  e  $k_A$ , sendo possível calcular os parâmetros  $q_{leito}$ ,  $q_{total}$ ,  $\tau$  e  $k_B$ , utilizando as relações 2.68-2.71.

$$q_{leito} = \frac{N_0 Z Q}{mu} = \frac{N_0 Z area}{m} \quad (2.68)$$

$$q_{total} = q_{leito} m \quad (2.69)$$

$$k_B = k_A C_0 \quad (2.70)$$

$$\tau = \frac{q_{leito}m}{QC_0} \quad (2.71)$$

Utilizando o modelo de Thomas\* (Equação 2.43), estima-se os parâmetros  $q_{leito}$  e  $k_A$ , sendo possível calcular os parâmetros  $N_0$ ,  $q_{total}$ ,  $\tau$  e  $k_B$ , utilizando as relações 2.72-2.75.

$$N_0 = \frac{mq_{leito}u}{ZQ} = \frac{mq_{leito}}{Zarea} \quad (2.72)$$

$$q_{total} = q_{leito}m \quad (2.73)$$

$$k_B = k_A C_0 \quad (2.74)$$

$$\tau = \frac{q_{leito}m}{QC_0} \quad (2.75)$$

Utilizando o modelo de Yoon e Nelson (Equação 2.55), estima-se os parâmetros  $k_B$  e  $\tau$ , sendo possível calcular os parâmetros  $N_0$ ,  $q_{total}$ ,  $q_{leito}$  e  $k_A$ , utilizando as relações 2.76-2.79.

$$q_{leito} = \frac{\tau Q C_0}{m} \quad (2.76)$$

$$q_{total} = q_{leito}m \quad (2.77)$$

$$k_A = \frac{k_B}{C_0} \quad (2.78)$$

$$N_0 = \frac{mq_{leito}u}{ZQ} = \frac{mq_{leito}}{Zarea} \quad (2.79)$$

Utilizando o modelo de Wolborska (Equação 2.60), estima-se os parâmetros  $N_0$  e  $\beta_a$ , sendo possível calcular o parâmetro  $k_A$ , do modelo de Bohart-Adams simplificado (Equação 2.47) através da relação 2.80:

$$k_A = \frac{\beta_a}{N_0} \quad (2.80)$$

2.3.3.2.9 Uso de equações lineares e não lineares para ajuste de modelos analíticos em dados de leito fixo.

O estudo onde se compara equações lineares e não lineares é mais comum em dados de adsorção em batelada do que em adsorção em leito fixo. Poucos trabalhos foram encontrados que avaliaram as duas formas das equações analíticas de leito fixo:

HAN et al. (2007b) compararam a equação de Thomas\* nas formas linear e não linear para o ajuste de dados obtidos para a remoção de azul de metileno em zeólita natural. Utilizando dados entre  $0,05 < C/C_0 < 0,95$ , os autores concluíram que a equação não linear apresentou melhor desempenho (baseado nos valores de  $R^2$ , quatro funções de erro e desvio experimental entre  $q_{leito}$  e  $q_{th}$ ).

MATA et al. (2009) comparou a equação de Thomas\* na forma linear e não linear, em dados de remoção de  $Cu^{2+}$  por um adsorvente obtido de um resíduo da indústria do açúcar (Xerogels de pectina de beterraba) em leito fixo, concluindo que um desempenho similar foi obtido baseado nos valores de  $R^2$ ,  $RMSE$  e desvio experimental entre  $q_{leito}$  e  $q_{th}$ . Entretanto, na figura apresentada pelos autores, não havia nenhum ponto experimental com valores de  $C/C_0 < 0,05$ .

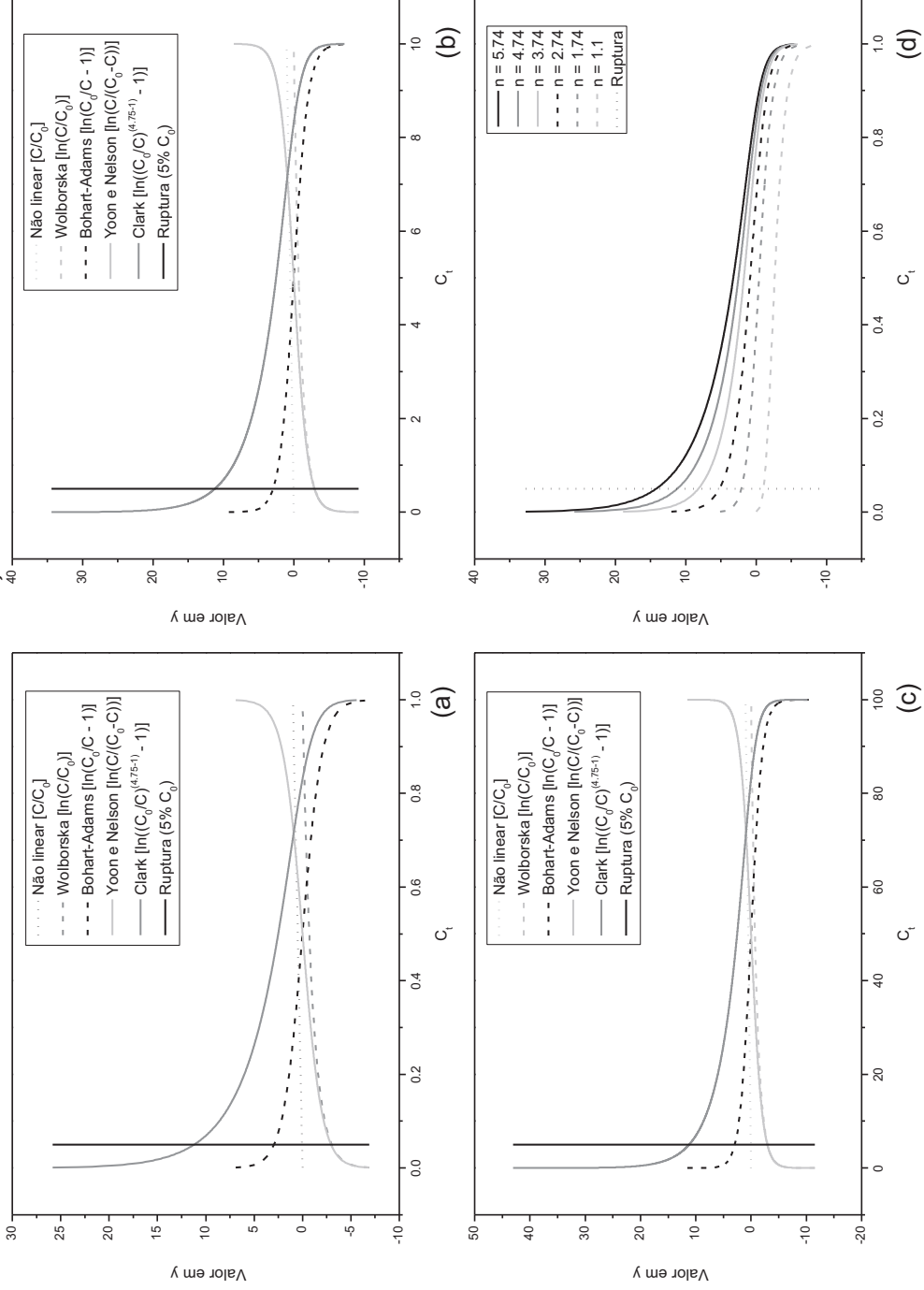
ZHANG et al. (2013b) compararam a equação de Thomas\* nas formas linear e não linear para a predição da remoção de corante aniônico (verde claro) em um surfactante catiônico de casca de amendoim ("cationic surfactant hexadecylpyridinium bromide"), concluindo com base nos valores de  $R^2$  e quatro funções de erro, que o ajuste não linear apresentou melhor resultado.

WANG, LI e ZENG (2015) compararam o desempenho das equações de Thomas\* e Bohart-Adams simplificado nas formas lineares e não lineares ajustados em dados de remoção de  $Cr^{4+}$  em um adsorvente fibra aniônica ("Strong Alkaline Anion Exchange Fiber"), obtendo um desempenho muito superior às equações na forma não linear, baseado nos valores de  $R^2$  e desvio experimental entre  $q_{leito}$  e  $q_{th}$ . A equação de Bohart-Adams simplificado foi ajustada em dados  $C/C_0 < 0,50$ , obtendo bons resultados apenas nesta faixa experimental.

Os gráficos utilizados para ajustar as equações não lineares são do tempo (ou volume alimentado no leito) versus a concentração adimensionalizada  $C/C_0$ . Para as equações linearizadas, o gráfico apresentado pode assumir algumas formas: tempo (ou volume alimentado no leito) versus:

- $\ln\left(C_0/C - 1\right)$ , Bohart-Adams;
- $\ln\left(C/C_0 - 1\right)$ , Yoon e Nelson;
- $\ln\left(C/C_0\right)$  Wolborska ou;
- $\ln\left(\left(C_0/C\right)^{n-1} - 1\right)$ , Clark.

FIGURA 2.7 – COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO COM DADOS EMPÍRICOS ENTRE OS VALORES CALCULADOS PARA Y PARA AS EQUAÇÕES DOS MODELOS DE LEITO FIXO NA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ENTRADA NO LEITO. (A)  $C_1 = 1$ ; (B)  $C_1 = 10$ ; (C)  $C_1 = 100$ ; (D) DIFERENTES VALORES DE  $n_f$  PARA O MODELO DE CLARK



Graficamente, as relações acima citadas podem ser representadas como apresentado na FIGURA 2.7, onde estão apresentados as mudanças causadas em  $C/C_0$  para as diferentes equações lineares dos modelos analíticos de leito fixo em diferentes concentrações de alimentação. Como pode ser observado, o comportamento das equações na forma linear não é constante, especialmente em valores de  $C/C_0$  baixos ( $0 \leq 0,05$ ) e altos ( $0,95 \leq 1$ ).

Neste sentido, o uso das modelos na forma não linear resultará em resultados com menores desvios, sendo esperado um desempenho inferior para as equações lineares quando comparado as equações não lineares.

### 2.3.4 Modelos diferenciais

Como já citado, resolver as Equações 2.30 e 2.31 simultaneamente não é uma tarefa simples. Considerando um sistema em que seja mantido a temperatura, características do adsorvente, concentração de entrada do adsorvato e velocidade do fluido constantes, a Equação 2.30 pode ser desmembrada em duas, sendo uma relacionada com a fase fluida e outra relacionada a fase sólida (Equação 2.82) (RUTHVEN, 1985; SCHEER, 2002) e descrita pela Equação 2.81.

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_f}{\partial t} + v_0 \frac{\partial C_f}{\partial z} - D_L \varepsilon_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = -K_L \gamma (C_f - C_i)(1 - \varepsilon_L) \quad (2.81)$$

onde  $\varepsilon_L$  é a fração de vazios do leito;  $v_0$  é a velocidade do fluido ( $\text{cm min}^{-1}$ );  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );  $\gamma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) é a relação entre a área superficial e o volume do adsorvente, sendo geralmente adotado como  $3/R_p$  (esfera), onde  $R_p$  é o raio do adsorvente;  $C_f$  é concentração de adsorvato na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_i$  é a concentração de adsorvato na fase sólida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e;  $K_L$  é o coeficiente de transferência de massa efetivo ( $\text{cm min}^{-1}$ ), que as resistências a transferência de massa na fase líquida e externa (poros), definido pela Equação 2.82.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_i \varepsilon_i} \quad (2.82)$$

onde  $k_L$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) e  $k_i$  ( $\text{cm min}^{-1}$ ) são os coeficientes locais de transferência de massa na fase líquida e sólida, respectivamente e;  $\varepsilon_i$  é a fração de vazios da partícula.

Considerando que o empacotamento do leito é uniforme ao longo de todo o leito, dois mecanismos podem contribuir para a dispersão axial: a difusão molecular e mistura turbulenta

(devido a fusão e divisão de fluxos em torno das partículas) (RUTHVEN, 1985). Estes mecanismos são aditivos, sendo que o coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) é estimado por correlações empíricas similares a apresentada pela Equação 2.83.

$$D_L = \gamma_1 D_m + \gamma_2 2R_p \vartheta \varepsilon_{leito} \quad (2.83)$$

onde  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são constantes de valores na ordem de 0,5 e 0,7 respectivamente,  $R_p$  é o raio da partícula,  $\vartheta$  é a velocidade do fluido,  $\varepsilon_{leito}$  é a porosidade do leito e  $D_m$  é a difusividade molecular ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = K_L \gamma (C_f - C_i) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.84)$$

onde  $\rho_s$  é a densidade do sólido ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O termo  $\frac{\partial q}{\partial t}$  atua como uma interface que descreve a migração do adsorvato da fase fluida (Equação 2.84) para a fase sólida (Equação 2.81), e é a equação da isoterma (Equação 2.31), que pode ser reescrita como na Equação 2.85.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{f(C_i)}{\partial t} \quad (2.85)$$

Para a resolução do sistema de equações 2.81, 2.84 e 2.85, são necessárias condições de contorno, sendo comumente utilizadas as condições iniciais e de contorno de DANCKWERTS (1953):

$$C_f(z, 0) = C_f^0(z) = 0, z > 0 \quad (2.86)$$

$$C_i(z, 0) = C_i^0(z) = 0, z > 0 \quad (2.87)$$

$$q(z, 0) = q^0(z) = 0, z > 0 \quad (2.88)$$

$$v_0 C_f + D_L \frac{\partial C_f}{\partial z} = v_0 C_f, z = 0, t > 0 \quad (2.89)$$

$$\left( \frac{\partial C_f}{\partial z} \right)_{z=L} = 0, z = L, t > 0 \quad (2.90)$$

A solução de um modelo robusto para descrever as curvas de ruptura necessita de métodos numéricos para resolver as equações diferenciais parciais com condições de contorno (como o exemplo apresentado acima). Colocação ortogonal (LIN et al., 2017; QIAN et al., 2012; SCHEER, 2002; XUE et al., 2017) e método das linhas (HETHNAWI et al., 2017,



2018; KAVAND et al., 2018) são os métodos mais encontrados, sendo que em alguns casos é feita a adimensionalização das equações.

### 2.3.5 Dessorção

Dessorção é o processo antagônico da adsorção. Ou seja, é a remoção do adsorvato adsorvido no adsorvente. Neste processo, o adsorvato é eluído do adsorvente utilizando uma solução apropriada para produzir um pequeno volume de solução concentrada de adsorvato (VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2007). Portanto, a solução eluente deve ter a habilidade de quebrar a ligação adsorvato-adsorvente. Neste sentido, quando a esta interação é física (do tipo Van der Waals por exemplo), o processo de dessorção apresenta uma maior viabilidade do que quando a interação é química, onde a dessorção somente ocorrerá com quebra de ligações químicas.

Um sólido S (massa total  $m$  (g)), que inicialmente está saturado com adsorvato, é colocado em contato com uma solução eluente, onde o adsorvato está ausente ( $C_0 = 0$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ), durante um tempo  $t > 0$ , em um reator sob temperatura e agitação constantes. O balanço de massa neste sistema está representado na Equação 2.91.

$$mq_0 + V_0C_0 = mq_{d,t} + V_tC_t \quad (2.91)$$

onde  $q_0$  e  $q_{d,t}$  são a concentração de adsorvato na superfície do sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em  $t = 0$  e  $t > 0$ , respectivamente;  $V_0$  e  $V_t$  (L) é o volume da solução eluente em  $t = 0$  e  $t > 0$ , respectivamente, e  $C_t$  é a concentração do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ .

Como  $C_0 = 0$ , e admitindo que o volume da solução não se altera, pode-se rearranjar a Equação 2.91, obtendo a equação do balanço de massa para a dessorção em batelada (Equação 2.92).

$$q_{d,t} = q_0 - \frac{VC_t}{m} \quad (2.92)$$

Obtendo a concentração na fase sólida em diversos tempos, obtém-se a cinética de dessorção.

Em sistema de leito fixo, a capacidade de dessorção do leito ( $q_{d,total}$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) também pode ser obtida a partir de um balanço de massa no leito empacotado e saturado. A área e

curva obtida no gráfico do tempo versus a concentração de saída do leito ( $C_{eluyente}$  mg L<sup>-1</sup>, pode ser estimada através da Equação 2.93.

$$area = \int_0^t C_{eluyente} dt \quad (2.93)$$

### 2.3.6 Avaliação do ajuste de modelos aos dados experimentais

O fenômeno de adsorção é geralmente avaliado em três formas: i) as isotermas de equilíbrio; ii) as cinéticas de adsorção e; iii) as curvas de ruptura. O fenômeno de dessorção também é estudado, mas em menos casos do que os citados. Nestes três casos, se utiliza modelos para descrever o fenômeno de adsorção que está ocorrendo e, em conjunto com análises texturais do adsorvente, compreender o fenômeno em que a adsorção está ocorrendo. Entretanto, existem diversos modelos utilizados em cada um destes casos, que diferem essencialmente nas suposições levantadas para obter a equação do modelo. Logo, é possível obter inúmeras equações que, supostamente, podem descrever o fenômeno.

Devido ao grande número de modelos disponíveis, uma das grandes desafios encontrada por pesquisadores da área é "como" fazer esta escolha da melhor representação experimental. Programas computacionais comerciais (Origin, Prisma, Statistica, Minitab, dentre outros) fornecem *outputs* que indicam se o ajuste foi realizado com sucesso. Estes programas também fornecem parâmetros estatísticos (coeficiente de determinação, coeficiente de determinação ajustado, erro médio absoluto, soma do quadrado dos erros, entre outros), que são comparados entre os diversos modelos propostos para determinar qual seria o que melhor representa um conjunto de dados.

Para a adsorção, as equações dos modelos presentes na literatura geralmente são não lineares, o que ocorre devido ao caráter exponencial (da cinética e isoterma) e sigmoidal (das curvas de ruptura) dos dados experimentais.

Estas equações eram utilizadas na forma linear, para serem submetidas aos dados experimentais, devido a limitações dos recursos matemáticos. Porém, com o avanço de recursos computacionais e matemáticos, utilizar equações na forma linear pode trazer perdas de interpretação que podem ser evitadas utilizando a forma não linear.

O parâmetro mais utilizado para escolher o modelo que melhor representa os dados experimentais em adsorção é o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Este parâmetro é uma excelente forma de verificar o ajuste, sendo que, quanto mais próximo da unidade, mais

próximo o modelo proposto é do modelo verdadeiro (dados experimentais). Entretanto, sua performance é reduzida quando utilizado para comparar equações não lineares e que apresentem diferentes números de parâmetros ou pontos experimentais.

No trabalho publicado por SPIESS e NEUMEYER (2010), foi demonstrado que o uso do  $R^2$  para determinar o melhor modelo em um conjunto de equações não lineares é equivocado. Utilizando de nove modelos distintos, foram avaliados diversos parâmetros utilizados para a escolha do melhor modelo, como critérios de informação e a estatística chi-quadrado, bem como o coeficiente de determinação e o coeficiente de determinação ajustado. Os autores concluíram que o desempenho do  $R^2$  em determinar o melhor modelo foi muito baixo comparado aos critérios de informação (Critério de Akaike, Critério de Akaike corrigido e Critério Bayesiano). Além disto, o coeficiente de determinação corrigido, que tem como vantagem penalizar modelos com maior número de parâmetros, também se mostrou ineficiente para a escolha do melhor modelo. A estatística chi-quadrado, que é um teste de hipótese utilizada para verificar a qualidade do ajuste não linear, também obteve resultados inferiores aos obtidos pelos critérios de informação. Como é um teste de hipótese, a estatística chi-quadrado não deveria ser utilizada para comparar ajustes, mas para verificar apenas se o ajuste foi ou não significativo em um determinado nível de significância.

Os critérios de informação se apresentam como uma boa ferramenta para determinar qual, dentre diversos candidatos, é o modelo com maiores evidências de ser o que melhor representa os dados experimentais, quando se propõe o uso de equações não lineares. Entretanto, os critérios de informação somente ranqueiam os modelos propostos, fazendo pouca ou nenhuma consideração sobre a qualidade do ajuste. Apenas utilizando um critério de informação, não é possível inferir, por exemplo, se os dados obtidos seguem tendência normal. Ou ainda, se a média dos resíduos do modelo é igual a zero. Somente com análises estatísticas é possível fazer este tipo de inferência, e determinar se um modelo é significativo na predição de um conjunto de dados experimentais.

Alguns esforços têm sido apresentados pela literatura, sendo investigada a função de erro minimizada durante a regressão. GIMBERT et al. (2008) utilizaram cinco funções de erro (soma dos quadrados dos erros, função de erro fracionário híbrido, porcentagem de desvio padrão de Marquardt, erro relativo médio e a soma dos erros absolutos), sendo ajustado seis modelos tanto na forma linearizada como na forma não linear. Os autores indicaram que a função de erro fracionário híbrido ajustou melhor os dados da isoterma de Freundlich. Contudo, o modelo de Freundlich foi considerado como a melhor representação dos dados experimentais utilizando todas as funções de erro avaliadas.

HADI, SAMARGHANDI e MCKAY (2010) avaliaram o uso de nove funções de erro (Erro quadrático médio da raiz residual, chi-quadrado, teste  $G^2$ , soma dos quadrados dos erros, função de erro fracionário composto, porcentagem de desvio padrão de Marquardt, erro relativo médio, soma dos erros absolutos, erros percentuais médios, o AICc e a Estatística de CP de Mallows). Foram avaliados 7 modelos e isotermas de 2 parâmetros. Os autores concluíram que os modelos de Langmuir e Temkin dominaram os ranqueamentos com todas as funções de erro. Entretanto, não foi determinado uma função que obteve melhor desempenho.

CHAN et al. (2012) avaliaram cinco funções de minimização (soma dos quadrados dos erros, função de erro fracionário híbrido, porcentagem de desvio padrão de Marquardt, erro relativo médio e a soma dos erros absolutos) utilizadas para ajustar modelos de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips). Em um primeiro esforço, as equações dos modelos que foram utilizadas estavam linearizadas. Este comportamento foi reportado pelos autores, devido ao modelo de Freundlich apresentar casos onde apresentava excelente ajuste e outros onde o ajuste foi considerado como fraco, devido ao uso de logaritmos. Após verificar este problema, foram utilizadas as equações no formato não linear. Contudo, não fica claro se o ajuste não linear foi eficiente ou não. Os autores concluíram que a função de minimização "função de erro fracionário híbrido" foi a que apresentou melhores resultados.

SLIMANI et al. (2014) avaliaram as mesmas cinco funções de erro utilizadas por CHAN et al. (2012), sendo avaliadas cinco isotermas tanto nas formas linear como a não linear. Os autores concluíram que todas as funções de erro indicaram como melhor ajuste o modelo de Freundlich tanto na forma linear como na não linear, utilizando para isto o  $R^2$ .

Nestes trabalhos um esforço importante foi realizado para abordar a função de minimização do ajuste dos modelos. Entretanto as funções de minimização utilizadas foram avaliadas sem referências a análises estatísticas, sendo utilizado como principal parâmetro de comparação o  $R^2$ , que não fornece fortes indícios sobre a qualidade do ajuste.

Nestes estudos, onde a função de erro é avaliada com maior critério, fica evidente a pouca atenção dada ao coeficiente de determinação. Embora ainda seja utilizado, sua discussão geralmente fica restrita ao estudo do ajuste linear.

Apesar do uso de diversas funções de erro, avaliadas durante ou após a minimização da função suporte, os autores não indicaram uma que se destacasse das demais. Na grande maioria dos casos os resultados indicaram que, independentemente da função de erro utilizada, o mesmo modelo foi escolhido.

Durante a revisão bibliográfica, foi encontrado apenas um artigo que avaliou explicitamente o ajuste utilizando um teste de hipótese, no caso o teste  $t$  (YAN, VIRARAGHAVAN e CHEN, 2001).

## 2.4 ADSORVENTES

Geralmente os adsorventes são apresentados em forma de *pellets*, grãos ou esferas, que possuem entre 0,1 e 12 mm de tamanho de partícula (GEANKOPLIS, 1993), mas podem apresentar formas variadas principalmente nos casos de reaproveitamentos de resíduos. Os diversos tipos de adsorventes apresentam variedade de composição química, tamanho de poros e estrutura superficial, que irão interferir na sua aplicação (DABROWSKI, 2001). Contudo, para ser efetivo para aplicações indústrias, um adsorvente deve as seguintes características (SEADER e HENLEY, 2006):

- Alta seletividade;
- Capacidade de retenção (minimizar a quantidade de adsorvente);
- Favorecer o transporte do adsorvato ao sítio ativo;
- Ser termicamente e quimicamente estável;
- Apresentar baixa solubilidade em contato com o fluido;
- Dureza e resistência mecânica para evitar o esmagamento e a erosão;
- Facilitar o fluxo da fase fluida;
- Não promover reações indesejáveis;
- Ter a capacidade de ser regenerado;
- Ser economicamente viável.

Existem diversos tipos de adsorventes, dentre os quais se destacam as zeólitas, sílicas, aluminas ativadas e o carvão ativado. Para a remoção de compostos não degradáveis de efluentes líquidos, como os corantes sintéticos por exemplo, o carvão ativado é a adsorvente com maior uso devido a sua efetividade e seletividade. A obtenção de carvão ativado de alta qualidade demanda altos custos além da regeneração química e térmica também ser onerosa (AKSU, 2005).

Devido ao alto valor agregado destes adsorventes, têm se realizado diversos estudos para obtenção de adsorventes de fontes economicamente acessíveis. Neste sentido, a adsorção em materiais de fonte biológica (biossorção) ganhou atenção no meio acadêmico. Diversas fontes de material biológico estão sendo propostas (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN,

2010), como: biomassa microbiana (KABBOUT e TAHA, 2014; PRIGIONE et al., 2008; RAMRAKHIANI e MAJUMDER; KHOWALA, 2011; RUSSO et al., 2010), algas (HASHIM e CHU, 2004; NAVARRO et al., 2008; VIEIRA et al., 2017; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005), resíduos industriais/agroindustriais (ABDEL-KHALEK; ABDEL RAHMAN e FRANCIS, 2016; DARDOURI e SGHAIER, 2017; HEGAZI, 2013; YU et al., 2016), quitosana (DEMARCHI, CAMPOS e RODRIGUES, 2013; RÊGO et al., 2013; SARKAR e MAJUMDAR, 2011), dentre diversas outras fontes.

Uma alternativa para ser utilizada como biossorvente é o casulo de segunda linha do bicho-da-seda (*Bombyx mori*).

Alguns trabalhos já avaliaram o potencial uso das proteínas que constituem o casulo do bicho-da-seda como biossorvente. No trabalho desenvolvido por BAYÇIN et al. (2007), a fibroína obtida do casulo do bicho-da-seda foi utilizada para recuperar a rutina e a oleuropeína, dois polifenóis extraídos de folha de oliveiras. Através da adsorção em batelada, foi possível obter 108 mg de oleuropeína por grama de fibroína e 21 mg de rutina por grama de fibroína, sendo considerado um resultado promissor para os autores. Em trabalho subsequente, os autores utilizaram adsorção em leito fixo para remover os mesmos polifenóis, sendo possível recuperar 15 mg de rutina por grama de fibroína e 96 mg de oleuropeína por grama de fibroína (ALTIOK et al., 2008).

CHEN et al. (2012) utilizaram a sericina obtida do casulo do bicho-da-seda para remoção de três corantes em processo de batelada: amarelo ácido, azul de metileno e cobre (II). Foi possível remover 3,1 mmol g<sup>-1</sup> e 0,35 mmol g<sup>-1</sup> de CuPc, entretanto a sericina não apresentou capacidade de remoção do azul de metileno.

XIAO et al. (2014) utilizaram fibroína de seda ultrafina em pó para remover laranja direto, azul disperso e azul de metileno utilizando adsorção em batelada. Os resultados indicaram maior remoção do azul de metileno (96%) seguido do laranja direto (63%) e do azul disperso (36%).

SILVA et al. (2015) avaliaram a biossorção do Bordeaux S na sericina em pó obtida do casulo do bicho-da-seda em batelada, onde foi possível remover 222,9 mg g<sup>-1</sup> do corante. No trabalho subsequente, GIMENES et al. (2016) utilizam a sericina em pó para a biossorção em batelada de Cobre (II). Foi possível remover 21,7 mg g<sup>-1</sup>.

LOPES et al. (2016) avaliaram a biossorção de Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando blendas de sericina obtidas do casulo do bicho-da-seda com alginato, sendo possível remover entre 32,2-78,0% de Cu<sup>2+</sup> e 12,1-65,2% nas diversas blendas obtidas. Em trabalho subsequente (SILVA et al., 2017), blendas de sericina, alginato e polietileno-glicol foram avaliadas para remoção

de metais nobres e tóxicos, obtendo remoção de 98-99% de  $\text{Au}^{3+}$ , 87-89% de  $\text{Pd}^{2+}$ , 66-73% de  $\text{Pt}^{4+}$ , 60-61% de  $\text{Ag}^{+}$ , 62-79%  $\text{Cd}^{2+}$ , 15-30% de  $\text{Zn}^{2+}$ , 66-83% de  $\text{Pb}^{2+}$ , 69-74% de  $\text{Cu}^{2+}$  e 69-74% de  $\text{Cr}^{3+}$ . No trabalho desenvolvido por ANDRADE et al. (2016), isotermas de equilíbrio de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em blendas de sericina e alginato, sendo que os resultados indicaram a bio sorção destes íons envolve mais de um mecanismo (modelos de Langmuir e Dubinin–Radushkevich).

Os trabalhos acima citados indicam o grande potencial das proteínas que compõem o casulo do bicho-da-seda como bio sorvente para a remoção e/ou recuperação de compostos presentes em fase líquida tanto em sistema tipo batelada como em leito fixo. Também é possível observar que as proteínas apresentam sítios ativos distintos entre si (a sericina não apresentou afinidade com o azul de metileno (CHEN et al., 2012), enquanto que a fibroína apresentou capacidade de remoção deste corante (XIAO et al., 2014)). Entretanto, para utilizar tanto a sericina como a fibroína para a adsorção, existe a necessidade de extrair estas proteínas do casulo, o que certamente aumenta o custo de produção destes bio sorventes. A utilização do casulo integral como material bio sorvente poderia reduzir ainda mais o custo de produção de um bio sorvente, uma vez que seriam utilizados apenas casulos impróprios para obtenção da seda, considerados resíduos.

É provável que, o bio sorvente obtido do casulo íntegro, terá uma área superficial muito menor do que a área superficial das proteínas puras, o que pode reduzir a sua aplicabilidade. Além disto, o bio sorvente terá sítios ativos relacionados aos aminoácidos da sericina e sítios ativos relacionados aos aminoácidos fibroína.

#### 2.4.1 Casulo do bicho-da-seda

Segundo a INSERCO (International Sericultural Commission), o Brasil é o maior produtor de casulos e seda crua do ocidente (650 toneladas). No mundo, fica atrás apenas da China (158400 toneladas), Índia (30348 toneladas), Uzbequistão (1256 toneladas) e Tailândia (712 toneladas), segundo dados de produção do ano de 2016 (INSERCO, 2018). Segundo CIRIO (2017), o Brasil produziu 2990 toneladas de casulos verdes na safra 2016/2017, sendo o Paraná o maior estado produtor (2467 toneladas) seguido do estado de São Paulo (375 toneladas) e do Mato Grosso do Sul (148 toneladas),

No Brasil, a sericicultura é uma atividade de mão de obra familiar geralmente adotada em pequenas propriedades rurais pois apresenta baixo capital de giro além de ser uma boa alternativa para diversificação da pequena propriedade (MENDONÇA e ARAUJO, 2017).



Existem quatro tipos de seda natural produzida no mundo, sendo que a produzida pelo bicho da amoreira corresponde a 90% da produção mundial (INSERCO, 2018). O bicho da amoreira, *Bombyx mori* L, passa por quatro estágios: ovo, larva, pupa (crisálida) e imago (mariposa) (RONALDO e HOLANDA e FARIAS, 2004). A larva se alimenta apenas das folhas da amoreira, demorando em média quatro semanas para ganhar peso suficiente e desenvolver o casulo, sendo este o tempo estimado de cultivo da seda (MENDONÇA e ARAUJO, 2017). O casulo tem evoluído durante milhões de anos para fornecer proteção às pupas durante o processo de metamorfose (CHEN, PORTER e VOLLRATH, 2012). Esta evolução proporcionou maior defesa contra predadores naturais (pássaros e insetos), regulação térmica e função anti-bacterial (CHEN, PORTER e VOLLRATH, 2012; ZHANG et al., 2013).

O casulo é um material de multicamadas compostas por filamentos contínuos de seda gêmeos (fibroína) ligados pela goma da seda (sericina) (ZHANG et al., 2013a). Os fios de seda apresentam entre 800 e 1500 metros, com espessura de 0,002 mm (HANADA e WATANABE, 1986). Deste modo, os fios da seda apresentam alta área superficial, o que fornece indícios do seu potencial uso como adsorvente. Os casulos apresentam forma elipsoide, com dimensões aproximadas de  $2,90 \pm 0,18$  cm x  $1,66 \pm 0,11$  cm x  $1,60 \pm 0,10$  cm (RONALDO e HOLANDA e FARIAS, 2004) e espessura média de  $393 \pm 21$   $\mu$ m (ZHANG et al., 2013a).

A principal vantagem da sericicultura é o rápido retorno financeiro pois é uma cultura de baixo investimento, que não demanda grandes áreas e que pouco agride o meio ambiente. Contudo, depende do clima e do manejo de outras culturas na região devido ao emprego de agrotóxicos que são nocivos aos insetos (MENDONÇA e ARAUJO, 2017).

Para o produtor, o preço do casulo depende da qualidade. Por isto, os casulos são classificados da seguinte maneira (CUNHA, 2007):

- Casulos de primeira – são os casulos sadios, limpos, uniformes na cor e tamanho, sem manchas e com crisálidas vivas;
- Casulos de segunda – são aqueles que possuem pequenas manchas ou defeitos de bosque, irregularidades na forma e na casca, causadas por doença, manejo inadequado e/ou fatores climáticos;
- Casulos duplos – são os casulos formados por duas lagartas e de difícil fiação, ou seja, com má formação;



- Refugos – casulos flácidos, pegajosos e amassados, com manchas profundas, deformados, furados e grandes defeitos de bosque.

Neste sentido, apenas os casulos de primeira são utilizados para produção de seda, sendo os outros considerados resíduos, que podem ser utilizados para outros fins, como por exemplo a produção de bioissorventes.

## 2.5 INOVAÇÕES NO ESTUDO

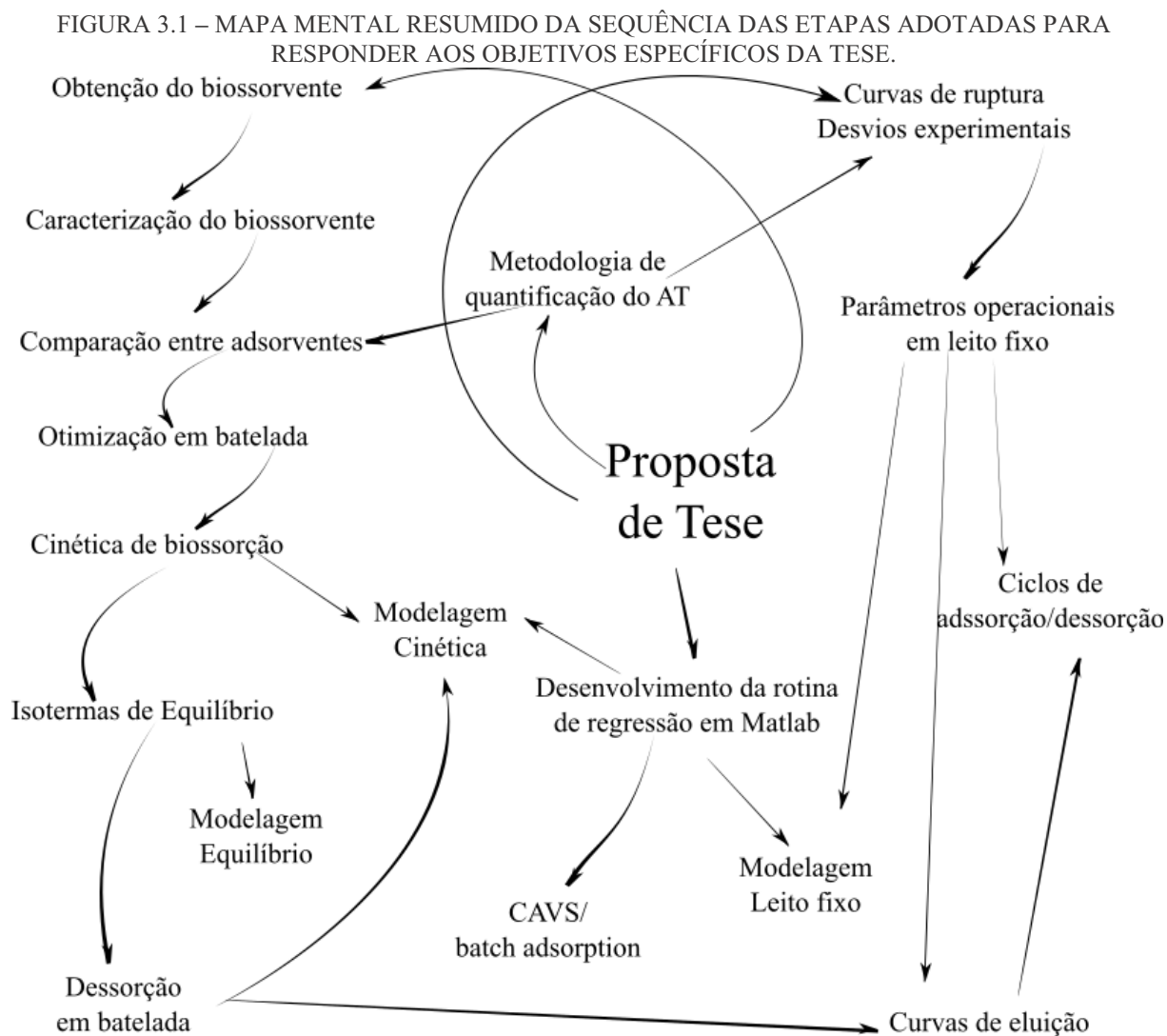
Apesar do grande número de trabalhos de adsorção de corantes sintéticos, trabalhos de adsorção de corantes utilizando bioissorventes têm apresentado grande atenção nesta década. Contudo, trabalhos avaliando o potencial do casulo do bicho-da-seda, embora tenham aumentado, ainda são poucos, e nos que foram encontrados, utilizam uma das proteínas presentes no casulo (sericina ou fibroína). A tendência apresentada pela literatura, é utilizar as proteínas em blendas, o que possivelmente aumenta o custo de produção. A ideia de utilizar os casulos de segunda-linha íntegros é de reduzir o custo de produção do bioissorvente, reaproveitando um resíduo industrial que passa por poucas etapas de processamento. Dos trabalhos que utilizam as proteínas do casulo do bicho-da-seda para remoção de contaminantes, apenas um utilizou o processo em leito fixo. Em nenhum trabalho encontrado relacionado às proteínas do bicho-da-seda foi avaliado o processo de dessorção tanto em batelada como em leito fixo.

Para auxiliar na avaliação dos resultados obtidos, foi desenvolvido um programa computacional para o ajuste de modelos aos dados experimentais de adsorção em batelada, que ficará a disposição da comunidade acadêmica.

Neste contexto, justifica-se o desenvolvimento da tese, tanto da parte experimental como da parte de modelagem e avaliação de ajustes aos dados experimentais.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico é abordado o material e os métodos utilizados para responder aos objetivos específicos da tese. A FIGURA 3.1 apresenta um mapa mental que resume a sequência adotada durante o trabalho, que correlaciona as etapas e os objetivos do trabalho em um aspecto geral.



#### 3.1 MATERIAL

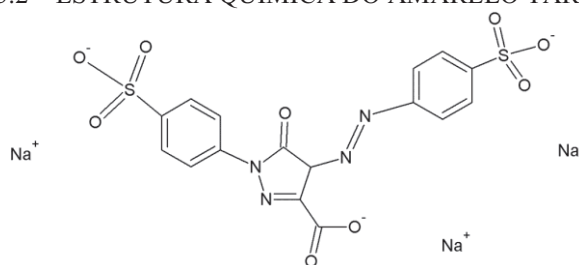
##### 3.1.1 Adsorvato

O adsorvato utilizado neste trabalho foi o Amarelo Tartrazina (Acid Yellow 23; CAS: 1934-21-0), fornecido pela Duas Rodas Industrial® (Jaraguá do Sul, Brasil), o qual foi

utilizado para preparar as soluções que simulavam um efluente industrial. O Amarelo Tartrazina (AT) é um pó amarelo escuro comumente utilizado na indústria têxtil (lã e seda), farmacêutica (drogas e cosméticos) e alimentícia (corante alimentício) (CHEMICALBOOK, 2016).

O AT é solúvel em água ( $260 \text{ g L}^{-1}$  a  $303,15 \text{ K}$ ), considerado estável e higroscópico. Sua massa molar é de  $534,36 \text{ g mol}^{-1}$ ; ( $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$ ). A estrutura química do AT está representada na FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2 – ESTRUTURA QUÍMICA DO AMARELO TARTRAZINA.



FONTE: CHEMICALBOOK (2016).

### 3.1.2 Adsorvente

Um bioadsorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (*Bombyx mori*) produzido na região noroeste do estado do Paraná - Brasil foi utilizado neste trabalho. Os casulos foram recortados em partículas na forma de disco (diâmetro entre 1,5 e 6 mm) e secos durante 24 horas a  $60^\circ\text{C}$  em estufa. O bioadsorvente foi mantido em dessecador até ser utilizado nos experimentos.

Também foram utilizados como adsorventes: carvão ativado granular (CARBOMAFRA® 119), argila comercial (Pure flo) e sílica gel azul 4 mm (Neon Comercial LTDA). Estes adsorventes foram utilizados (após lavagem com água deionizada e secagem a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas) para verificar o potencial de adsorção do bioadsorvente com adsorventes comerciais.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Metodologia de quantificação

Para determinar a concentração do corante amarelo tartrazina na fase líquida, foi utilizada a espectrofotometria UV-Vis. As leituras foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com aproximadamente 3,5 mL de solução, sendo utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu-1800®). Sempre que necessário, as amostras foram diluídas para se adequar as limitações da técnica.

Para obter uma relação entre a absorbância e a concentração do analito na fase líquida, foi obtida uma curva de calibração no ponto de maior absorbância do espectro entre 200 e 800 nm. Os pontos da curva de calibração foram obtidos em triplicatas. As médias ( $\bar{X}$ ) (Equação 3.01) obtidas foram avaliadas quanto ao desvio padrão ( $s$ ) (Equação 3.02), ao desvio da média (Equação 3.03, com 95% de confiança) e quanto aos limites da lei de Beer.

$$\bar{X} = \frac{\sum_i^n X_i}{n} \quad (3.01)$$

$$s = \frac{\sqrt{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}}{n - 1} \quad (3.02)$$

$$\text{Erro da média} = t_{student(n-1), \alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.03)$$

onde  $n$  é o número de replicações e  $t_{student}$  é o valor tabulado de  $t$ .

O ajuste da curva de calibração (Equação 3.04) aos dados experimentais foi avaliado quanto à normalidade dos resíduos, utilizando o teste de ANDERSON e DARLING (1954), a média dos resíduos igual a zero, à linearidade e à significância do ajuste, todos com 95% de confiança.

$$C = a + b * abs \quad (3.04)$$

A avaliação da curva de calibração obtida esta apresentada no APÊNDICE 4.

### 3.2.2 Caracterização do adsorvente

#### 3.2.2.1 Análises térmicas

A estabilidade térmica do bioissorvente foi determinada através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC, Perkin Elmer 8500, Shelton, EUA) através do software Pyris (versão 11.1.0.0488). Aproximadamente 2 mg de bioissorvente foram acomodadas em placas de alumínio que foram seladas e posteriormente aquecidas entre 10 e 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Uma placa vazia e selada foi submetida às mesmas condições e utilizada como referência. A atmosfera utilizada durante os experimentos foi de N<sub>2</sub> com um fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>. A análise de DSC foi aplicada no bioissorvente após quatro condições experimentais: *a)* após recorte; *b)* após secagem; *c)* após adsorção e *d)* após dessorção. Também foi avaliada a estabilidade térmica do bioissorvente após secagem em três ciclos de aquecimento e resfriamento (entre 10 e 110 °C) com 1 minuto em isoterma em 110 e 10 °C.

O teor de umidade presente no bioissorvente foi determinado através de análise termogravimétrica no equipamento TG (Netzsch/TG-209/Alemanha, PerkinElmer). Aproximadamente 2 mg do bioissorvente foram acondicionadas em placas de platina, que foi aquecido de 30 °C a 300 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>, com um fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>. O teor de umidade presente no bioissorvente foi determinado através da perda de massa observada no primeiro pico obtido nas curvas de TG. A análise termogravimétrica foi aplicada no bioissorvente em quatro condições experimentais: *a)* após recorte; *b)* após secagem; *c)* após adsorção e *d)* após dessorção.

#### 3.2.2.2 Área superficial e volume de poros

A determinação da área superficial e volume de poros foi realizada no Laboratório de Engenharia e Processo Ambientais (LEPA)/Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), situado na faculdade de Engenharia Química da Unicamp, sendo realizada no equipamento BET (Quantachrome, modelo NOVA1200e). As amostras foram tratadas durante 24 horas em estufa à 105 °C e por 2 horas também à 105 °C dentro do próprio equipamento, para remover a umidade presente nos poros do bioissorvente, reduzindo sua interferência nos resultados.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do foram obtidas entre 0,1 < P/P<sub>0</sub> < 0,99 à 77 K no bioissorvente antes de adsorver.

A área superficial do bioissorvente também foi estimada admitindo a área superficial como a área de um disco. Como a espessura do bioissorvente é muito pequena comparada ao diâmetro, a área superficial pode ser calculada através da Equação 3.05.

$$A_s = \frac{2\pi D^2}{4} \quad (3.05)$$

onde  $A_s$  é a área superficial ( $\text{mm}^2 \text{ partícula}^{-1}$ ) e  $D$  é o diâmetro da partícula (1,5 mm).

A massa média de cada partícula foi estimada através da medida da massa de 10, 20 e 30 partículas (triplicada), a fim de obter a área superficial por unidade de massa do adsorvente.

### 3.2.2.3 *Massa específica*

A determinação da massa específica do bioissorvente foi feita utilizando a técnica de picnometria de gás hélio. A densidade das partículas do bioissorvente foi obtida no LEA/LEPA, da faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Foi utilizado o equipamento Picnômetro Accupyc II 1330 (Gas Pycnometer, marca Micromeritics, USA).

Para realizar as leituras, foi utilizado o bioissorvente após três condições experimentais: i) antes de adsorver; ii) após dessorção em leito fixo ( $\text{pH} = 10$  e  $T = 60^\circ\text{C}$ ) e; iii) após os três ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo. As amostras foram mantidas em estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas e mantidas em dessecador até realizar as leituras.

Foi adicionado ao cadinho uma quantidade de amostra suficiente para preencher pelo menos 70% de seu volume. Antes de realizar as leituras, foi realizado a inserção de gás hélio nas amostras para remover gases presentes. Cada condição foi realizada em duplicata, sendo que em cada duplicata foram realizados 10 leituras. Em todos os casos foi utilizada pressão do gás de 10 psig.

## 3.2.3 Otimização experimental

### 3.2.3.1 *Faixa de pH e comparação entre adsorventes*

Testes preliminares foram realizados para: i) comparar a capacidade de remoção do corante AT pelo bioissorvente com adsorventes comerciais (carvão ativado granular de casca de coco (CARBOMAFRA® 119), argila comercial Pure Flo e; sílica gel azul 1-4 mm P.A.) e;

ii) determinar se alguma faixa de pH favorece a remoção do corante. Aproximadamente 50 mL de solução 50 mg L<sup>-1</sup> de AT em pH ácido (3, HCl) ou básico (11, NaOH) foi colocado em contato com 50 mg de adsorvente contido em erlenmeyers de 125 mL e mantidos sob agitação (150 rpm) e temperatura (20 °C) durante 120 min. Após decorrido este tempo, a concentração na fase líquida foi calculada (Equação 3.04) e a porcentagem de remoção do AT pelos diferentes adsorventes foi calculada através da Equação 3.06.

$$\%remoção = 100 \times \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \quad (3.06)$$

onde  $C_0$  e  $C_t$  (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações na fase líquida de AT antes e depois da adsorção, respectivamente.

### 3.2.3.2 pH e velocidade de agitação

As condições de pH e velocidade de agitação foram otimizadas utilizando um delineamento composto central rotacional (DCCR, (RODRIGUES e IEMMA, 2009)) 2<sup>2</sup> com duas variáveis (pH e velocidade de agitação) e dois níveis. Quatro pontos axiais e seis pontos centrais foram adicionados ao planejamento para obter a maior quantidade de informações sobre o processo de adsorção na faixa experimental avaliada e estimar o desvio experimental. Com exceção do ponto central, que foi obtido em sextuplicata, todos os pontos foram obtidos em triplicata. Os fatores e níveis experimentais estão apresentados na TABELA 3.1. Os experimentos foram conduzidos durante 60 minutos à 20 °C, utilizando 50 mg de bioadsorvente e 50 mL de solução 50 mg L<sup>-1</sup> de AT.

TABELA 3.1 – FATORES E NÍVEIS PARA OTIMIZAÇÃO DE PH E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO ATRAVÉS DO DCCR.

Fator\Nível	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2
Velocidade de agitação (rpm)	30	50	100	150	170

A resposta avaliada foi a capacidade de adsorção do bioadsorvente ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>), calculada através da Equação 3.07.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (3.07)$$

onde  $V$  é o volume de solução (mL) e  $m$  é a massa de adsorvente.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando o modelo de regressão quadrático (Equação 3.08). Análise de variância e regressão do modelo foi realizada no software STATISTICA 8.0<sup>®</sup> com 95 % de confiança.

$$q_t = \beta_0 + \beta_1 pH + \beta_2 r + \beta_3 pH^2 + \beta_4 r^2 + \beta_5 pH \times r \quad (3.08)$$

onde  $\beta_n$  são as constantes do modelo,  $r$  é a velocidade de agitação e  $pH$  é o pH da solução inicial.

### 3.2.3.3 Diâmetro de partícula

Embora tenha sido possível obter um adsorvente que possibilitou uma alta velocidade de adsorção (CANTELI et al., 2016a), a forma como este adsorvente era obtido apresentou baixa repetibilidade experimental, o que provavelmente ocorreu devido à natureza do casulo. Diversas metodologias foram empregadas para obter um bioadsorvente que possibilitasse uma rápida adsorção do AT e tivesse repetibilidade experimental. Foram avaliadas condições como imersão em pH básico ou ácido, com ou sem uso de temperatura elevada, com ou sem agitação vigorosa, com ou sem retalho manual e em tempos diferentes de exposição ao tratamento (não apresentadas neste trabalho). Entretanto, nenhuma das metodologias estudadas apresentou a repetibilidade experimental esperada e, principalmente, padrão no tamanho de partícula final do adsorvente.

Para o estudo de fenômeno de adsorção, é necessário ter um sistema padronizado que apresente repetibilidade experimental. Diversas hipóteses foram levantadas para obter um bioadsorvente do casulo do bicho da seda que apresentasse tamanho de partícula padronizado. A mais conveniente foi retalar o casulo em formato circular, como apresentado pela FIGURA 3.3.

O formato circular permite a padronização do casulo em partículas de diâmetro médio padrão. Para realizar os cortes do casulo em forma de círculo, foi utilizando um cortador do tipo alicate furador. Os círculos foram concebidos em três diâmetros distintos: 1,5, 3,0 e 6,0 mm.

Para verificar se existia diferença na remoção de AT entre os três tamanhos escolhidos, foi realizado teste de adsorção em batelada. Aproximadamente 50 mL de solução de AT 50 mg L<sup>-1</sup> pH 2,1 foi adicionada em erlenmeyer de 125 mL que continha 50 mg do bioadsorvente cortado em forma de disco (1,5, 3,0 e 6,0 mm de diâmetro). Os erlenmeyers foram mantidos sob temperatura (20 °C) agitação (160 rpm) constantes durante 1 hora. O



período de 1 hora foi escolhido para verificar se a velocidade de adsorção seria afetada pelo diâmetro de partícula. Os experimentos foram conduzidos em triplicata. Os resultados foram avaliados quanto a quantidade de corante adsorvida em 1 hora, que foi calculada através da Equação 3.07.

Para verificar se existe diferença significativa entre os três diâmetros avaliados, os resultados foram submetidos ao teste de variância (ANOVA) com 95% de confiança, utilizando o software Matlab.

FIGURA 3.3 – DIÂMETRO DE PARTÍCULA AVALIADO PARA A REMOÇÃO DE AT PELO BIOSSORVENTE (6 mm, 3 mm e 1,5 mm).



#### 3.2.4 Cinética de adsorção

Os ensaios da cinética de adsorção foram realizados em incubadora com controle de temperatura e agitação (Tecnal, modelo TE-421), a 20, 30 e 40 °C ( $\pm 0,2$  °C) e 160 rpm ( $\pm 5$  rpm). Alíquotas de 30 mL de solução 20 mg L<sup>-1</sup> de AT (em pH = 2,1) foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL que continham aproximadamente 15 mg do bioissorvente ( $0,0151 \pm 0,0003$  g) e mantidas sob agitação em intervalos de tempo pré-determinados (entre 5 minutos e 72 horas). Os erlenmeyers que continham o bioissorvente e a solução de AT foram mantidos em incubadora antes do início do experimento por pelo menos 30 minutos, para garantir que a temperatura inicial do sistema estivesse próxima da temperatura avaliada.

Depois de decorrido o tempo pré-estabelecido o bioissorvente foi separado da solução manualmente. Após atingir temperatura ambiente, a quantidade remanescente presente na fase líquida foi calculada por meio de espectrometria UV-vis. A quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) foi calculada através da Equação 3.07.

Para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, as médias experimentais foram comparadas entre si para uma mesma temperatura, utilizando o teste de Fischer (95 % de

confiança). O equilíbrio cinético foi caracterizado quando não existia diferença entre amostra do tempo  $t$  com a amostra de 72 horas de contato. As análises foram realizadas no software Matlab.

### 3.2.5 Isoterma de equilíbrio

As isotermas de adsorção do AT no bioissorvente foram obtidas a 20, 30, 40 e 50 °C. A concentração inicial de AT variou entre 5 e 200 mg L<sup>-1</sup>, com exceção da obtida a 20 °C que variou entre 5 e 300 mg L<sup>-1</sup> para garantir a saturação do bioissorvente. Aproximadamente 30 mL de solução do corante em pH 2,1 foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL, que continham  $0,0151 \pm 0,0003$  g de bioissorvente, e mantidas sob agitação constante ( $160 \pm 5$  rpm) durante 72 horas, tempo suficiente para garantir que o equilíbrio cinético fosse atingido. Os erlenmeyers que continham o bioissorvente e a solução de AT foram mantidos em temperatura experimental antes do início do experimento por pelo menos 60 minutos.

Depois de decorrido o tempo pré-estabelecido o bioissorvente foi separado da solução manualmente. Após atingir temperatura ambiente, a quantidade remanescente presente na fase líquida foi determinada por meio de espectrometria UV-vis. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ , mg g<sup>-1</sup>) foi calculada através da Equação 3.09.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (3.09)$$

onde  $C_{eq}$  é a concentração de AT na fase líquida no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $q_{eq}$  é a concentração de AT na fase sólida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>).

Para determinar se o bioissorvente foi completamente saturado, as médias experimentais foram comparadas entre si para uma mesma temperatura, utilizando o teste de Fischer (95 % de confiança). A saturação do bioissorvente foi caracterizada quando não havia mais diferença significativa com aumento da concentração inicial de AT. As análises dos resultados foram realizadas no software Matlab.

### 3.2.6 Dessorção em batelada

Como observado através dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção, o aumento da temperatura não favorece a adsorção, o que levanta a hipótese de que em temperaturas mais elevadas a dessorção seja favorecida. A partir dos resultados de otimização do pH, foi

verificado que é necessário acidificar o meio para que a adsorção ocorra eficientemente, e então, levantou-se a hipótese de que o uso de meio básico favoreceria a dessorção. Deste modo, os efeitos da temperatura e do meio em pH básico foram investigados na dessorção do AT presente no biossorvente, através de um delineamento misturado  $3^1 2^1$ , com triplicata em todos os pontos. Foi utilizado como eluente soluções de água deionizada com pH ajustado utilizando NaOH 0,1N. A TABELA 3.2 apresenta os níveis e fatores utilizados.

TABELA 3.2 – FATORES E NÍVEIS UTILIZADOS NO ESTUDO DA INFLUENCIA DO PH E NA TEMPERATURA PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO PELO BIOSSORVENTE.

Fator\Nível	-1	0	+1
pH	9	10	11
Temperatura (°C)	40	-	60

Aproximadamente 15 mg do biossorvente contendo amarelo tartrazina adsorvido ( $72,30 \pm 3,06 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi mantido sob contato (160 rpm) com 30 mL de solução de água deionizada em pH básico (9,1, 10,1 e 11,1) durante 60 minutos em duas temperaturas (40 e 60 °C). Depois de decorrido os 60 minutos, a concentração do AT na fase líquida foi determinada pela metodologia espectrofotométrica. A variável dependente foi a concentração de AT na fase sólida ( $q_{d,t}$ ), calculada através da Equação 3.10.

$$q_{d,t} = q_0 - \frac{VC_t}{m} \quad (3.10)$$

onde  $q_{d,t}$  e  $q_0$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as concentrações na fase sólida no tempo  $t$  e em  $t = 0$ , respectivamente.

O modelo estatístico proposto para o delineamento misturado com dois (Temperatura) e três (pH) níveis (Equação 3.11) para a dessorção do AT foi obtido utilizando o software STATISTICA 8.0<sup>®</sup>, com 95% de confiança.

$$q_{d,t} = \beta_0 + \beta_1 pH + \beta_2 pH^2 + \beta_3 T + \beta_4 pH \times T + \beta_5 pH^2 \times T \quad (3.11)$$

onde  $\beta_n$  são os parâmetros do modelo estatístico.

Os resultados também foram expressos em porcentagem de dessorção ( $\%_d$ ), calculado através da Equação 3.12.

$$\%_d = 100 - \frac{q_{d,t}}{q_0} 100 \quad (3.12)$$

Também foi obtida uma cinética de dessorção utilizando como eluente água deionizada com pH em 10,1 e temperatura de 60 °C, sendo os dados obtidos entre 5 e

90 minutos de contato entre o biossorvente e a solução eluente (todos os pontos foram obtidos em triplicata). Demais condições experimentais foram idênticas as descritas acima.

### 3.2.7 Adsorção em Leito fixo

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados tomando como exemplo a metodologia utilizada por CANTELI et al. (2014). O empacotamento de leito fixo foi realizado de seguinte forma: na base da coluna de adsorção foram adicionadas quantidades variáveis de esferas de vidro de diâmetro aproximado de 3 mm, para promover fluxo de solução uniforme através do raio do leito. Acima das esferas de vidro, foi adicionada aproximadamente 5 mm de lã de vidro para fornecer suporte ao adsorvente. O biossorvente foi então adicionado ao leito, em quantidades pré-estabelecidas. A coluna foi alimentada com água deionizada durante o tempo necessário para que as bolhas de ar presentes no leito fossem removidas. Após remoção das bolhas, lã de vidro foi adicionada ao leito para evitar a fluidização do adsorvente. O sistema foi mantido estagnado "overnight" antes de se iniciar cada experimento.

Após empacotamento, a solução que continha o adsorvato foi alimentada ao leito, sendo a concentração de saída monitorada em tempos pré-determinados até que a concentração de saída fosse igual a aproximadamente 99% da concentração de alimentação ( $C_{saída} \geq 0,99C_{entrada}$ ). Foi utilizado fluxo de alimentação ascendente, utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex® L/S Digital Drive). A temperatura do leito e do tanque de alimentação foi mantida constante através do uso de um banho termostatizado (BRASEQ, modelo TC 502P). Ao tanque de alimentação foi acoplado um agitador mecânico (IKA, modelo RW20 digital) para manter a temperatura e concentração constantes, ao longo da altura e diâmetro do tanque. Um coletor de frações (Gilson, modelo FC 203B) foi acoplado na saída do leito para coletar amostras em tempos pré-estabelecidos.

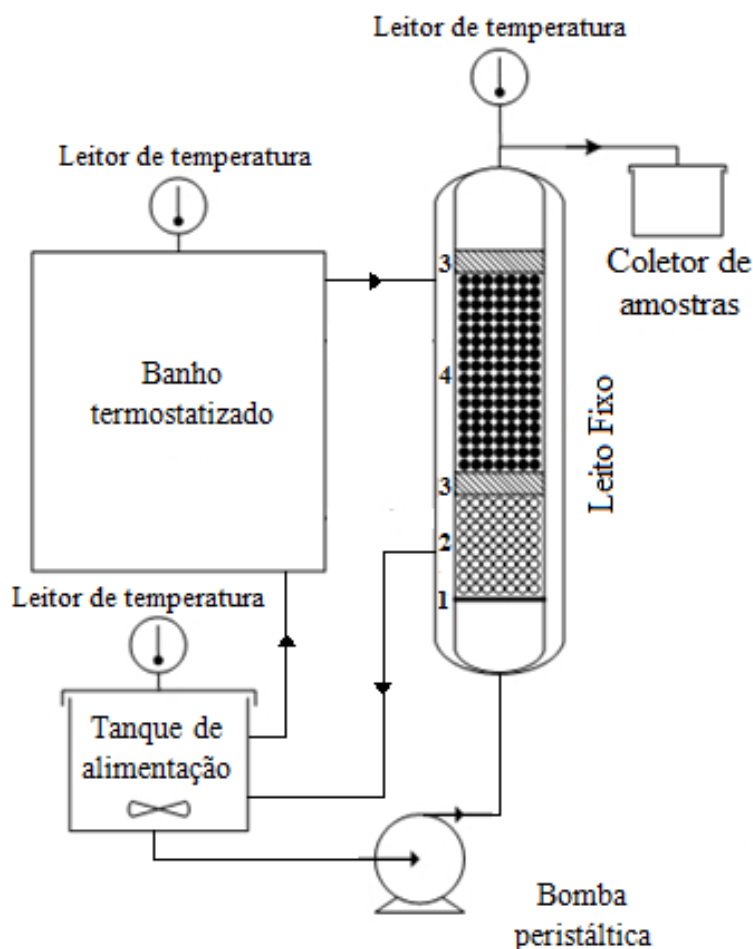
A FIGURA 3.4 apresenta o diagrama do aparato experimental que foi utilizado nos experimentos de adsorção em leito fixo (CANTELI et al., 2014). A FIGURA 3.5 apresenta a bancada utilizada para o procedimento adotado para a obtenção das curvas de ruptura, como descrito pelo diagrama representado na FIGURA 3.4. A FIGURA 3.6 apresenta o leito fixo empacotado com o biossorvente nas em três etapas do processo de adsorção em leito fixo.

Foi avaliada a influência dos parâmetros operacionais: i) Vazão de alimentação ( $Q$ , 2,5, 5 e 10,0 mL min<sup>-1</sup>); ii) Altura do leito ( $Z$ , 22 (0,5 g), 52 (1,0 g) e 102 (2,0 g) mm) e; iii) Concentração de alimentação ( $C_0$ , 5, 17 e 70 mg L<sup>-1</sup>). Todas as curvas de ruptura foram

conduzidas à  $20 \pm 0,5$  °C. A vazão de alimentação foi monitorada por gravimetria em tempos pré-determinados, admitindo densidade do líquido igual a  $1 \text{ g cm}^{-3}$ . O ponto central deste planejamento ( $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Z = 51 \text{ mm}$ ,  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi obtido em triplicata. A

TABELA 3.3 apresenta os parâmetros avaliados em cada experimento realizado para obtenção das curvas de ruptura.

FIGURA 3.4 – DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL



LEGENDA: (1) SUPORTE DA COLUNA; (2) ESFERAS DE VIDRO; (3) LÃ DE VIDRO; (4) ADSORVENTE;

FONTE: ADAPTADO DE CANTELI et al. (2014).

TABELA 3.3 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS DAS CURVAS DE RUPTURA AVALIADAS.

	$Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}$	$C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$m_{\text{biossorvente}} \text{ (g)}$	$Z \text{ (mm)}$
Ensaio 1	5	$17,78 \pm 0,14$	1,000	55
Ensaio 2	5	$17,67 \pm 0,10$	0,998	54
Ensaio 3	5	$17,08 \pm 0,11$	0,995	51
Ensaio 4	2,5	$17,88 \pm 0,09$	0,998	53
Ensaio 5	10	$17,88 \pm 0,51$	0,992	52
Ensaio 6	5	$17,87 \pm 0,16$	0,500	22
Ensaio 7	5	$17,42 \pm 0,09$	1,998	102
Ensaio 8	5	$70,70 \pm 0,11$	1,000	54
Ensaio 9	5	$4,93 \pm 0,10$	0,999	52

FIGURA 3.5 – BANCADA EXPERIMENTAL ADOTADA NOS EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO.

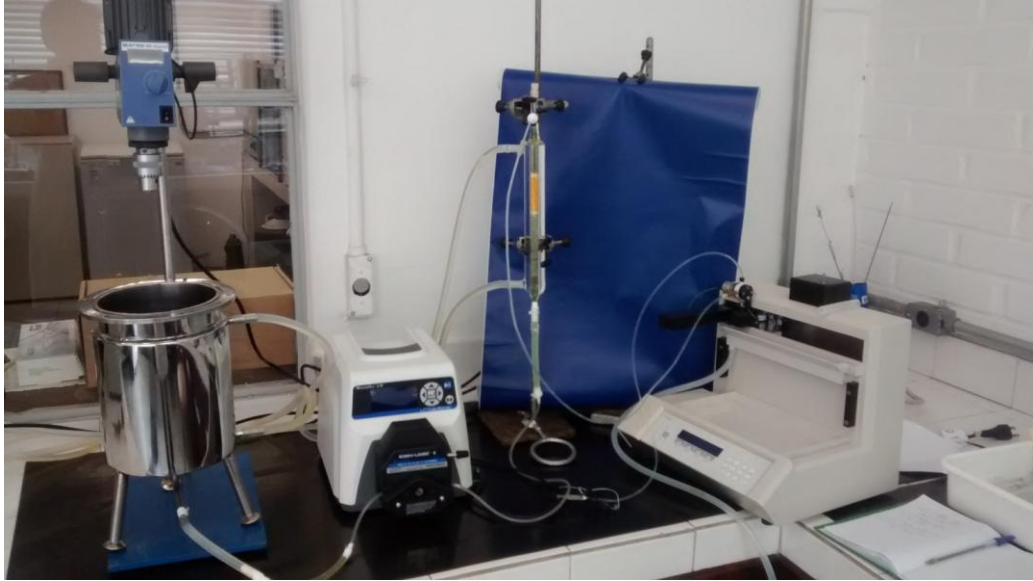
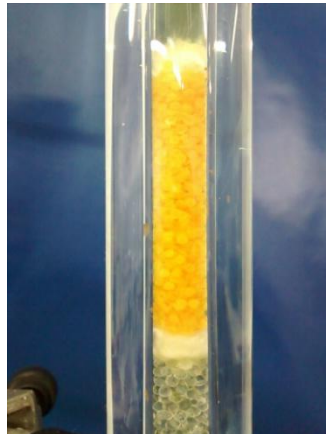


FIGURA 3.6 – LEITO EMPACOTADO COM O BIOSSORVENTE EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.



(A)



(B)



(C)

LEGENDA: (A): ANTES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO; (B): DEPOIS DA SATURAÇÃO DO LEITO E; (C) APÓS DESSORÇÃO DO LEITO.

O desempenho das curvas de ruptura foi avaliado dos seguintes parâmetros:

i) quantidade total do AT removido ( $q_{total}$  (mg), Equação 3.13);

$$q_{total} = \frac{QC_0t_{sat}}{1000} \quad (3.13)$$

ii) capacidade do leito ( $q_{leito}$  (mg g<sup>-1</sup>), Equação 3.14);

$$q_{leito} = \frac{q_{total}}{m_{ads}} \quad (3.14)$$

iii) desempenho do leito ( $P(\%)$ , Equação 3.15);

$$P(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (3.15)$$

iv) aproveitamento do adsorvente ( $\eta(\%)$ , Equação 3.16);

$$\eta(\%) = \frac{q_{leito}}{q_{batelada}} \times 100 \quad (3.16)$$

v) tempo de residência superficial ( $TCLV$  (min), Equação 3.17) e;

$$TCLV = \frac{V_{leito}}{Q} \quad (3.17)$$

vi) tempo de residência verdadeiro ( $TRV$  (min), Equação 3.18).

$$TRV = \frac{\varepsilon \times V_{leito}}{Q} \quad (3.18)$$

onde  $m_{total}$  é a massa de adsorvato alimentada no leito (mg),  $q_{batelada}$  é a capacidade máxima de adsorção do bioadsorvente obtido através da isoterma de adsorção,  $V_{leito}$  é o volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito (mL) e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

O tamanho da zona de transferência de massa (ZTM) foi calculado com a Equação 3.19. O tempo de ruptura ( $t_{break}$ , min) foi considerado como sendo o tempo em que  $C/C_0 = 0,05$  e o tempo de saturação ( $t_{sat}$ , min) foi considerado como o tempo em que  $C/C_0 = 0,98$ .

$$ZTM = Z \left( 1 - \frac{t_{break}}{t_{sat}} \right) \quad (3.19)$$

O tipo de escoamento (laminar ou turbulento) do fluido dentro do leito empacotado foi determinado através do número de Reynolds (Equação 3.20), onde o regime é considerado laminar se  $Re < 10$  ou turbulento se  $Re > 100$ .

$$Re = \frac{\vartheta \rho D_{eq}}{\varepsilon \mu} \quad (3.20)$$

onde  $\vartheta$  é a velocidade do fluido ( $m s^{-1}$ , Equação 3.20),  $\rho$  é a densidade do fluido ( $10^3 kg m^{-3}$ ),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $10^{-3} Pa s$ ),  $\varepsilon$  é porosidade do leito e  $D_{eq}$  é o diâmetro equivalente (m, Equação 3.22).

$$\vartheta = \frac{4Q10^{-6}}{\pi D_L^2} \quad (3.21)$$

onde  $Q$  é a vazão do fluido ( $mL s^{-1}$ ),  $D_L$  é o diâmetro da coluna (m).

$$D_{eq} = \frac{4\varepsilon}{(1 - \varepsilon)a_s} \quad (3.22)$$



onde  $a_s$  é a área superficial específica do leito (m, Equação 3.23)

$$a_s = \frac{\text{area externa de uma partícula}}{\text{volume de uma partícula}} \quad (3.23)$$

Admitindo que o bioissorvente apresenta uma geometria de cilindro, com o raio  $R$  (m) e altura  $h$  (m),

$$a_s = \frac{2\pi R^2 + 2\pi Rh}{\pi R^2 h} = \frac{2(R + h)}{Rh} = \frac{2R}{Rh} + \frac{2h}{Rh} = \frac{2}{h} + \frac{2}{R} \quad (3.24)$$

Admitindo que a altura do bioissorvente é muito menor do que o raio, a área superficial específica de um disco pode ser estimada através da Equação 3.25.

$$a_s = \frac{2}{R} \quad (3.25)$$

### 3.2.8 Dessorção em leito fixo

No estudo de dessorção em batelada verificou-se que a melhor condição obtida foi utilizando como eluente água deionizada em pH = 10,1 a 60 °C, que não diferiu significativamente da condição de pH = 11,1 a 40 °C. A condição obtida em pH = 9,1 a 60 °C foi considerada como a segunda melhor condição.

Optou-se por investigar estas condições na dessorção em leito fixo utilizando o ponto central do planejamento das curvas de ruptura (pH = 9 e T = 60 °C; pH = 10 e T = 60 °C e; pH = 11 e T = 40 °C).

Também foi investigado o efeito da vazão de alimentação no processo de dessorção (2,5, 5 e 10 mL min<sup>-1</sup>) utilizando o efeito da vazão de alimentação proposto para as curvas de ruptura. Foi adotado pH = 10 e T = 60 °C para avaliar a dessorção neste caso. A dessorção do AT do adsorvente, nestas condições, também foi realizada nos efeitos de concentração de alimentação e altura do leito.

Após o termino de cada experimento de adsorção em leito fixo, o sistema foi mantido "overnight" para padronização. A solução de alimentação foi trocada pelo eluente (água deionizada com pH ajustado com NaOH 0,1N) e, após equilíbrio térmico ser atingido, o eluente foi alimentado no leito da mesma forma realizada nas curvas de adsorção em leito fixo. A concentração de saída foi monitorada em tempos pré-determinados. A TABELA 3.4



apresenta os parâmetros operacionais utilizados em cada experimento de dessorção em leito fixo.

A dessorção em leito fixo foi avaliada através da quantidade total dessorvida ( $q_{dtotal}$  (mg), Equação 3.26) e da porcentagem de remoção ( $\%_{dessorção}$  (%), Equação 3.28).

$$q_{dtotal} = \frac{Q \times \text{Área}}{1000} \quad (3.26)$$

onde Área é a área sob a curva de dessorção (min, Equação 3.27) (RUTHVEN, 1985).

$$\text{Área} = \int_0^{t_{sat}} C_{eluyente} dt \quad (3.27)$$

$$\%_{dessorção} = \left( \frac{q_{total}}{q_{dtotal}} \right) \times 100 \quad (3.28)$$

TABELA 3.4 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A DESSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO.

	Q (mL min <sup>-1</sup> )	m <sub>biossorvente</sub> (g)	Z (mm)	pH	T (°C)
Ensaio 1	5	1,000	55	10	60
Ensaio 2	5	0,998	54	11	40
Ensaio 3	5	0,995	51	9	60
Ensaio 4	2,5	0,998	53	10	60
Ensaio 5	10	0,992	52	10	60
Ensaio 6	5	0,500	22	10	60
Ensaio 7	5	1,998	102	10	60
Ensaio 8	5	1,000	54	10	60
Ensaio 9	5	0,999	52	10	60

### 3.2.9 Porosidade do leito

A porosidade média do leito ( $\epsilon$ ) foi estimada através da medida do volume de vazios do leito (volume de água necessário para preencher o leito), após o termino da dessorção em leito fixo.

Após o sistema resfriar à temperatura ambiente, a parte referente ao adsorvente presente no leito foi esgotada, e a massa de água presente foi medida ( $m_{água}$ , g), sendo calculado o volume de vazios ( $V_V$ , mL) através da Equação 3.29:

$$V_V = \frac{m_{água}}{\rho} \quad (3.29)$$

onde  $\rho$  é a densidade da água (g cm<sup>-3</sup>).

A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) foi estimada através da Equação 3.30.

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.30)$$

onde  $V_L$  (mL) é o volume do leito preenchido pelo adsorvente (Equação 3.31).

$$V_L = \frac{\pi D_L^2}{4} \times Z \quad (3.31)$$

onde  $D_L$  é o diâmetro da coluna (cm) e  $Z$  é a altura do leito (cm).

### 3.2.10 Ciclos de adsorção/dessorção

Foram realizados três ciclos de adsorção seguidos de dessorção do AT, seguindo o procedimento descrito anteriormente para a adsorção (item 3.2.7) e dessorção (item 3.2.8) em leito fixo. Para a adsorção, utilizou-se a condição central do planejamento experimental ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 2,1$  e  $C_0 = 18 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para a dessorção,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 10,1$  e  $C_0 = 0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Entre cada ciclo, o leito empacotado foi alimentado com água deionizada em pH neutro, até que o pH de saída fosse igual ao de entrada (aproximadamente 1 hora). O desempenho das curvas de ruptura e de eluição em cada ciclo foi avaliado através da capacidade de adsorção ( $q_{\text{leito}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), Equação 3.14), do aproveitamento do biossorvente ( $\eta(\%)$ , Equação 3.16), quantidade total dessorvida ( $q_{\text{dtotal}}$  (mg), Equação 3.26) e porcentagem de remoção ( $\%_{\text{dessorção}}$  (%), Equação 3.28).

### 3.2.11 Determinação da melhor representação experimental

Para determinar qual, dentre um conjunto de possíveis modelos, duas abordagens foram utilizadas: *i)* avaliar estatisticamente o ajuste dos modelos e; *ii)* ranquear os modelos propostos.

#### 3.2.11.1 Avaliação estatística dos modelos

Os modelos aplicados aos dados experimentais foram avaliados utilizando testes estatísticos para determinar se um dado modelo foi estatisticamente plausível de ser considerado como uma boa representação dos dados experimentais. Os mesmos testes foram utilizados para avaliar aos modelos cinéticos (cinética de adsorção e dessorção), de equilíbrio

termodinâmico (isotermas) e das curvas de ruptura, seguindo a metodologia descrita por SCHWAAB e PINTO (2007). Foram aplicados cinco testes, discutidos a seguir.

**Teste 01:** O teste 01 verifica se o coeficiente de correlação ( $r$ , Equação 3.32) é maior do que 0,90 ( $r > 0,90$ ). Valores acima de 0,90 indicam alta correlação entre os valores do eixo  $x$  com o eixo  $y$ .

$$r = \frac{\sum_i^n [(Y)_{exp} - \overline{(Y)_{exp}}] [(Y)_{cal} - \overline{(Y)_{cal}}]}{\sqrt{\left[ \sum_i^n ((Y)_{exp} - \overline{(Y)_{exp}})^2 \right] \left[ \sum_i^n ((Y)_{cal} - \overline{(Y)_{cal}})^2 \right]}} \quad (3.32)$$

onde  $(Y)_{exp}$  é o valor experimental do ponto  $i$ ,  $(Y)_{cal}$  é o valor calculado pelo modelo no ponto  $i$  e  $\overline{(Y)_{exp}}$  e  $\overline{(Y)_{cal}}$  são a média experimental e calculada, respectivamente.

**Teste 02:** O teste 02 indica se a média dos resíduos é igual a zero (95% de confiança). As suposições são:

$H_0$ : A média do resíduo é igual a zero;

$H_1$ : A média do resíduo não é igual a zero.

Se o valor calculado ( $t_{cal}$ , Equação 3.33) é menor do que o valor tabulado, não existem evidências para rejeitar  $H_0$ , e os resíduos são considerados iguais a zero ( $\mu = 0$ ).

$$t_{cal} = \frac{|(Y)_{exp} - (Y)_{cal}| - \mu}{\sqrt{\sigma^2} / \sqrt{n}} \quad (3.33)$$

**Teste 03:** O teste 03 verifica se os resíduos possuem distribuição normal (95% de confiança) através do teste de LILLIEFORS (1969), onde as hipóteses são:

$H_0$ : os dados são provenientes de uma distribuição normal padrão;

$H_1$ : Os dados não provêm de uma distribuição normal padrão.

Se o  $p$ -valor calculado for maior que 0,05, não existe evidências para rejeitar a hipótese nula e os resíduos são considerados com distribuição normal.

**Teste 04:** O teste 04 verifica se o valor absoluto de um parâmetro é maior que seu desvio.

**Teste 05:** O teste 05 verifica o ajuste da regressão utilizando a estatística chi-quadrado ( $\chi^2$ ), Equação 3.34.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[(Y)_{exp} - (Y)_{cal}]^2}{(Y)_{cal}} \quad (3.34)$$

TABELA 3.5 – PARÂMETROS DE VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DO AJUSTE DE MODELOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COMUMENTE APLICADOS EM TRABALHOS DE ADSORÇÃO.

Função de erro	Equação	Referência
Coefficiente de determinação	$R^2 = \frac{\sum_i^n ((Y)_{cal} - (\overline{Y})_{exp})^2}{\sum_i^n ((Y)_{cal} - (\overline{Y})_{exp})^2 + \sum_i^n ((Y)_{cal} - (Y)_{exp})^2}$	TAN e HAMEED (2017)
Coefficiente de determinação ajustado	$R_{adjusted}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-(K-1)}(1-R^2)$	TAN e HAMEED (2017)
Soma dos quadrados dos erros	$SQE = \sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2$	SLIMANI et al. (2014)
Raiz quadrada do erro médio	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2}$	TAN e HAMEED (2017)
Média da soma dos quadrados dos erros	$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2}{n}$	TAN e HAMEED (2017)
Porcentagem do desvio padrão de Marquardt	$Marquardt(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{(Y)_{exp} - (Y)_{cal}}{(Y)_{exp}} \right)^2}{n-K}}$	SINGH, SRIVASTAVA e MALL (2009)
Função de erro fracionário híbrido	$HYBRID = \frac{100}{n-K} \sum_{i=1}^n \left( \frac{((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2}{(Y)_{exp}} \right)$	SLIMANI et al. (2014)

LEGENDA:  $K$  é o número de parâmetros do modelo.

As hipóteses do teste são:

$H_0$ : A regressão é significativa;

$H_1$ : A regressão não é significativa.

Se o valor calculado de  $\chi^2$  for menor do que o valor tabulado, não existe evidência para rejeitar a hipótese nula e a regressão é considerada significativa.

Se um modelo passasse pelos cinco testes acima descritos, o modelo era considerado estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança.

A qualidade do ajuste também foi estimada através de parâmetros comumente empregados pela literatura (Equação 3.35 - 3.41), apresentados na TABELA 3.5.

### 3.2.11.2 Escolha do melhor modelo

Para quantificar a informação perdida quando um modelo é ajustado a um conjunto de dados experimentais, foi utilizado o critério de Akaike. Os critérios de informação são utilizados para avaliar e corrigir o viés da função suporte. Estes critérios consideram a complexidade de um modelo, penalizando o número de parâmetros (quanto maior a quantidade de parâmetros, mais complexo o modelo) e em alguns casos o número de dados experimentais (EMILIANO, 2013). Os critérios de informação somente possuem relevância quando se compara o valor obtido entre pelo menos dois modelos, sendo seu valor sozinho sem utilidade. Dentre os modelos utilizados, o melhor será aquele com menor valor do critério de informação obtido.

AKAIKE (1974) definiu o AIC da seguinte forma (Equação 3.42).

$$AIC = -2 \ln(\text{likelihood}) + 2K \quad (3.42)$$

onde K é o número de parâmetros do modelo e “likelihood” é a máxima verossimilhança do modelo (BURNHAM e ANDERSON, 2004). Quando o modelo possui resíduos independentes e com tendência normal (AKPA e UNUABONAH, 2011), a Equação 3.42 pode ser escrita da seguinte forma (BURNHAM e ANDERSON, 2004):

$$AIC = n \ln(\sigma^2) + 2K \quad (3.43)$$

onde  $\sigma^2$  é a variância estimada do modelo.

Uma correção de segunda ordem foi proposta quando o número de parâmetros é relativamente maior do que o número de pontos experimentais ou quando o número de pontos

experimentais é pequeno ( $\frac{n}{K} < 40$ ) (BURNHAM e ANDERSON, 2004). O critério de informação e Akaike corrigido ( $AIC_c$ ) é representado pela Equação 3.44.

$$AIC_c = n \ln(\sigma^2) + 2K + \frac{2K(K-1)}{n-K-1} \quad (3.44)$$

Quando a relação entre a quantidade de pontos experimentais e a quantidade de parâmetros do modelo fica muito grande, o terceiro termo da Equação 3.46 tende a zero, e então  $AIC = AIC_c$ . Como o valor de AIC deve ser comparado com um conjunto de AIC obtidos para cada modelo que está sendo testado em um conjunto de dados, foi estabelecida uma nova escala para determinar o melhor modelo. Esta escala,  $\Delta_i$ , é obtida através da seguinte relação (Equação 3.45):

$$\Delta_i = AIC_i - AIC_{min} \quad (3.45)$$

onde  $AIC_i$  é o valor de AIC para o modelo  $i$  e  $AIC_{min}$  é o menor valor de AIC obtido dentre todos os modelos avaliados. Segundo BURNHAM e ANDERSON (2004), esta transformação permite uma interpretação significativa sem considerar problemas com constantes desconhecidas presentes nos modelos e com tamanho amostral quando se calcula o valor de AIC para cada modelo.

Quanto maior o valor de  $\Delta_i$ , menor a possibilidade de o modelo ser a melhor aproximação dos dados experimentais. Modelos com  $\Delta_i \leq 2$  possuem boas evidências para serem considerados o melhor modelo;  $4 \leq \Delta_i \leq 7$  possuem pouca evidência de ser o melhor modelo e;  $\Delta_i > 10$  possuem essencialmente nenhuma evidência de ser o melhor modelo comparado ao melhor modelo (BURNHAM e ANDERSON, 2004).

É importante salientar que estas considerações dependem dos modelos escolhidos para serem avaliados. O AIC sempre irá selecionar o melhor modelo, mesmo que todos os modelos utilizados não sejam adequados. Por este motivo, somente o uso de um critério de informação, como o AIC, pode levar a conclusões equivocadas, ficando evidente que a qualidade estatística da regressão deve ser avaliada para cada modelo individualmente e somente depois ser ranqueada para determinar o modelo que melhor representa um conjunto de dados.

### 3.2.11.3 Modelagem - cinética de adsorção

Integrando as equações diferenciais dos modelos reacionais, apresentadas no item 3.2.4, com as seguintes condições de contorno:  $t = 0 \rightarrow q_t = 0$  e  $t = t \rightarrow q_t = q_t$ , obtém-se as equações analíticas destes modelos, detalhadas na TABELA 3.6.

TABELA 3.6 – EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DO AT NO BIODISSORVENTE EM BATELADA.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Pseudo primeira-ordem</i>	$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$	(3.46) $q_1$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_1$ (min <sup>-1</sup> )	LAGERGREN (1898)
<i>Pseudo segunda-ordem</i>	$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t}$	(3.47) $q_2$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	BLANCHARD, MAUNAYE e MARTIN (1984)
<i>Elovich</i>	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	(3.48) $\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	AHARONI e TOMPKINS (1970)
<i>Elovich simplificado</i>	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	(3.49) $\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	CHIEN e CLAYTON (1980)
<i>Avrami</i>	$q_t = q_{Av}(1 - \exp(-k_{Av} t)^{n_{Av}})$	(3.50) $q_{Av}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_{Av}$ (min <sup>-1</sup> ) $n_{Av}$ (adimensional)	OLADOJA (2015)

### 3.2.11.4 Modelagem - equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos a 20, 30, 40 e 50 °C foram submetidos ao ajuste dos modelos descritos no item 2.3.2 e apresentados na TABELA 3.7.

### 3.2.11.5 Modelagem - dessorção em batelada

A cinética de dessorção obtida em pH = 10,1 a 60 °C foi ajustada com os modelos cinéticos de dessorção propostos por NJIKAM e SCHIEWER (2012), que são inspirados nas equações dos modelos clássicos de ordem zero (pseudo ordem-zero, Equação 3.62), ordem um (pseudo primeira-ordem, Equação 3.63) e ordem dois (pseudo segunda ordem, Equação 3.64).

TABELA 3.7 – EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DO AT NO BISSORVENTE.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Dubinin–Radushkevich</i>	$q_{eq} = q_{DR} \exp \left[ -K_{DR} \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right)^2 \right]$	$q_{DR}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_{DR}$ (adimensional)	DUBININ e RADUSHKEVICH (1947)
<i>Freundlich</i>	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F}$	$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ) $n_F$ (adimensional)	FREUNDLICH (1906)
<i>Harkins–Jura</i>	$q_{eq} = \left( \frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \ln C_{eq}} \right)^{1/2}$	$A_{HJ}$ (adimensional) $B_{HJ}$ (adimensional)	HARKINS e JURA (1944)
<i>Jovanovic - monocamada</i>	$q_{eq} = q_j \{ 1 - \exp(-K_j C_{eq}) \}$	$q_j$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_j$ (L mg <sup>-1</sup> )	JOVANOVIĆ (1969)
<i>Langmuir</i>	$q_{eq} = \frac{q_L K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$q_L$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	LANGMUIR (1918)
<i>Temkin</i>	$q_{eq} = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	$b_T$ (J mg <sup>-1</sup> ) $K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	TEMKIN e PYZHEV (1940)
<i>Hill</i>	$q_{eq} = \frac{q_H C_{eq}^{n_H}}{K_H + C_{eq}^{n_H}}$	$q_H$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_H$ (L mg <sup>-1</sup> ) $n_H$ (adimensional)	HILL (1910)
<i>Jovanovic - multicamada</i>	$q_{eq} = q_j \{ 1 - \exp(-K_j C_{eq}) \} \exp(K_{jj} C_{eq})$	$q_j$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_j$ (L mg <sup>-1</sup> ) $K_{jj}$ (L mg <sup>-2</sup> ).	JOVANOVIĆ (1969)
<i>Redlich–Peterson</i>	$q_{eq} = \frac{K_{RD1} C_{eq}}{1 + K_{RD2} C_{eq}^{RD}}$	$K_{RD1}$ (L g <sup>-1</sup> ) $K_{RD2}$ (L mg <sup>-1</sup> ) RD (adimensional)	REDLICH e PETERSON (1959)
<i>Sips</i>	$q_{eq} = \frac{K_S C_{eq}^S}{1 + K_{SS} C_{eq}^S}$	$K_S$ (L g <sup>-1</sup> ) $K_{SS}$ (L mg <sup>-1</sup> ) S (adimensional)	SIPS (1948)
<i>Toth</i>	$q_{eq} = \frac{q_{To} C_{eq}}{(b_{To} + C_{eq}^{n_{To}})^{n_{To}}}$	$q_{To}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $b_{To}$ (L mg <sup>-1</sup> ) $n_{To}$ (adimensional)	TOTH (1971)



$$\frac{dq}{dt} = -k_0 \quad (3.62)$$

$$\frac{dq}{dt} = -k_1 q \quad (3.63)$$

$$\frac{dq}{dt} = -k_2 q^2 \quad (3.64)$$

Integrando as Equações 3.62, 3.63 e 3.64 com os seguintes limites de integração:  $t = 0 \rightarrow q_t = q_0$  e  $t = t \rightarrow q_t = q_{d,t}$ , obtém-se:

$$q_{d,t} = q_0 - k_0 t \quad (3.65)$$

$$q_{d,t} = \frac{q_0}{\exp(k_1 t)} \quad (3.66)$$

$$q_{d,t} = \frac{q_0}{1 + k_2 q_0 t} \quad (3.67)$$

onde  $q_0$  é a concentração de adsorvato na fase sólida no início do experimento ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de dessorção de ordem zero ( $\text{min}^{-1}$ ), ordem um ( $\text{min}^{-1}$ ) e ordem dois ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Os dados também foram ajustados a um modelo inspirado nas equações apresentadas por NJIKAM e SCHIEWER (2012), o modelo de Ordem  $n$  (Equação 3.68).

$$\frac{dq}{dt} = -k_n q^{n_{order}} \quad (3.68)$$

Aplicando as mesmas condições de contorno utilizadas para as Equações 3.62, 3.63 e 3.64, obtém-se a equação analítica do modelo de dessorção de ordem  $n$  (Equação 3.69).

$$q_{d,t} = \frac{q_0}{[1 + q_0^{(n_{order}-1)}(n_{order} - 1)k_n t]^{1/(n_{order}-1)}} \quad (3.69)$$

onde  $n_{order}$  é a ordem de dessorção (adimensional) e  $k_n$  é a constante de dessorção ( $\text{g}^{n-1} \text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$ ). A obtenção da Equação 3.69 a partir da Equação 3.68 está apresentada no APÊNDICE 3. Não foi encontrado nenhum trabalho onde um modelo de ordem  $n$  tenha sido aplicado em dados de cinética de dessorção, sendo considerada inédita a sua aplicação em dados experimentais.

### 3.2.11.6 Modelagem - leito fixo

Os modelos de Bohart-Adams (3.70), Yan (3.71), Thomas\* (3.72), Yoon e Nelson (3.73) e Clark (3.74) foram ajustados a todas as curvas de ruptura obtidas em toda a faixa experimental, utilizando as equações não lineares. O modelo de Wolborska (3.75) também foi ajustado, entretanto os dados experimentais foram limitados a faixa inicial da curva de ruptura ( $10^{-5} \leq C/C_0 \ll 0,05$ ).

Além dos parâmetros de qualidade do ajuste propostos (itens 3.2.11.1 e 3.2.11.2) as similaridades entre os modelos foram avaliadas através das relações apresentadas no item 2.3.3.2.8. As semelhanças entre os modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson e Thomas\* foram comparadas entre os parâmetros calculados, através do desvio absoluto entre os respectivos parâmetros (Equação 3.76).

$$Desvio = |A_i - A_{ii}| \quad (3.76)$$

onde  $A_i$  é um parâmetro calculado por um modelo e  $A_{ii}$  é o mesmo parâmetro calculado por outro modelo.

TABELA 3.8 - EQUAÇÕES DOS MODELOS UTILIZADOS PARA AVALIAR AS CURVAS DE RUPTURA DO AT EM LEITO EMPACOTADO COM BIOSSORVENTE.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
Bohart-Adams	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA}C_0t)}{\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right) - 1}$	$k_{BA}$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) (3.70) $N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	BOHART e ADAMS (1920)
Yan	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0Qt}{q_{yan}m}\right)^a}$	$q_{yan}$ (mg g <sup>-1</sup> ) (3.71) $a$ (adimensional)	YAN, VIRARAGHAVAN e CHEN (2001)
Thomas*	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right)}$	$q_{Th}$ (mg g <sup>-1</sup> ) (3.72) $k_{Th}$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	CHU (2010)
Yoon e Nelson	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t)}$	$\tau$ (min) (3.73) $k_{YN}$ (min <sup>-1</sup> )	YOON e NELSON (1984)
Clark	$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A\exp(-rt)}\right)^{\frac{1}{n_{fr}-1}}$	$A$ (adimensional) (3.74) $r$ (min <sup>-1</sup> )	CLARK (1987)
Wolborska	$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta_a C_0 t}{N_0} - \frac{\beta_a Z}{u}\right)$	$\beta_a$ (min <sup>-1</sup> ) (3.75) $N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	WOLBORSKA (1989)

## 4 DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA CAVS/batch adsorption

Neste tópico é abordado o desenvolvimento de uma interface gráfica de usuário (IGU) para ajuste e avaliação de dados de adsorção em batelada (cinética e isoterma). Será feito pedido de registro de programa no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Também pretende-se publicar um artigo científico sobre o programa.

O CAVS/batch adsorption foi desenvolvido para facilitar a interpretação de dados experimentais através de uma rigorosa avaliação estatística dos resultados. O programa está todo escrito na língua inglesa.

Um trabalho anterior do grupo relacionou a avaliação de sorção de umidade em cevadas, utilizando uma versão preliminar do CAVS/batch adsorption. Este foi aceito para publicação na revista *Acta Scientiarum, Technology*. Também foram apresentados trabalhos que utilizaram algumas versões deste programa no II Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (CANTELI et al., 2016b) e no XIV Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CANTELI, VOLL e SCHEER, 2017).

### 4.1 INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo de separação utilizada em diversas indústrias, tais como a indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil, petroquímica, dentre outras. Sua vasta aplicação se deve à alta eficiência na remoção de compostos juntamente com a grande diversidade de adsorventes disponíveis. Neste contexto, a adsorção é estudada por diversos pesquisadores, o que têm gerado a publicação de artigos de revisões e revisões críticas (AKSU, 2005; BASU, SHIVHARE e MUJUMDAR, 2006; GUPTA e SUHAS, 2009; LARGITTE e PASQUIER, 2016; LIMOUSIN et al., 2007; MICHALAK, CHOJNACKA e WITEK-KROWIAK, 2013; TAN e HAMEED, 2017; YAGUB et al., 2014).

Recentemente, alguns artigos têm sido publicados com alguns questionamentos relacionados a como o fenômeno de adsorção têm sido avaliado. ANASTOPOULOS e KYZAS (2016) destacaram possíveis falhas na avaliação termodinâmica dos dados de adsorção. A modelagem cinética utilizando o modelo de Pseudo primeira-ordem e modelos de ordem fracionária foram discutidos devido a inconsistências teóricas (OLADOJA, 2015; RODRIGUES e SILVA, 2016; TAN e HAMEED, 2017). Na avaliação do equilíbrio de adsorção, o principal problema relatado é o uso de equações equivocadas, especialmente quando se utiliza a equação na forma linearizada (TRAN et al., 2017).

Além disto, o uso de equações linearizadas já foi mostrado como sendo menos efetivo do que na forma não linear por diversos autores (HO, 2004b; KUMAR, 2007; KUMAR e SIVANESAN, 2006; NAGY et al., 2017; NEBAGHE et al., 2016) e seu uso deve ser feito apenas quando o modelo é linear. Embora alguns trabalhos tenham apresentado um modo simples de ajustar equações não lineares utilizando planilhas de Excel (BOWEN e JERMAN, 1995; BROWN, 2001; WALSH e DIAMOND, 1995), este procedimento apenas ajusta os modelos sem nenhuma inferência estatística do ajuste, sendo que a escolha do melhor modelo é geralmente feita baseada no valor de  $R^2$ . O coeficiente de determinação é um bom parâmetro para avaliar o ajuste linear, contudo, seu uso para avaliar regressão não linear não é recomendado, especialmente quando os modelos que estão sendo comparados apresentam diferente número de parâmetros (SPIESS e NEUMEYER, 2010).

Esforços têm sido feitos por alguns autores para avaliar o ajuste mais precisamente. A função de minimização foi avaliada por CHAN et al., (2012); GIMBERT et al., (2008); HADI, SAMARGHANDI e MCKAY, (2010<sup>a</sup>); MCKAY et al., (2014); SLIMANI et al., (2014), entretanto não foi determinada uma função de minimização que se destacou dentre as demais. Além disto, os modelos foram geralmente comparados utilizando o  $R^2$ , que não é um bom parâmetro para se utilizar.

AKPA e UNUABONAH (2011) concluíram que o uso de critérios de informação, tais como o critério de Akaike ou Baysiano, são melhores funções para ranquear modelos de isotermas de adsorção que apresentam diferente número de parâmetros. Estes critérios penalizam modelos com grande número de parâmetros e grande número de dados experimentais. Esta penalização faz sentido, uma vez que a explicação mais simples possível é procurada.

O Matlab é um programa com alto desempenho para análise de dados e modelagem. Ele possui diversas funções que simplificam o ajuste e a avaliação dos resultados. Além disto, apresenta uma ferramenta para desenvolver arquivos executáveis que permite a criação de programas utilizando as funções do Matlab, denominada GUIDE.

O CAVS/batch adsorption é uma IGU amigável que fornece análise estatística e ajuste de modelos aos dados experimentais de adsorção em batelada. Os modelos cinéticos e de equilíbrio mais utilizados pela literatura para avaliar dados experimentais de tratamento de águas por adsorção estão disponíveis, bem como modelos de equilíbrios de sorção de umidade. A interface gráfica é gratuita e o programa pode ser baixado no seguinte endereço eletrônico: [www.posalim.ufpr.br/CAVS/CAVS.htm](http://www.posalim.ufpr.br/CAVS/CAVS.htm).

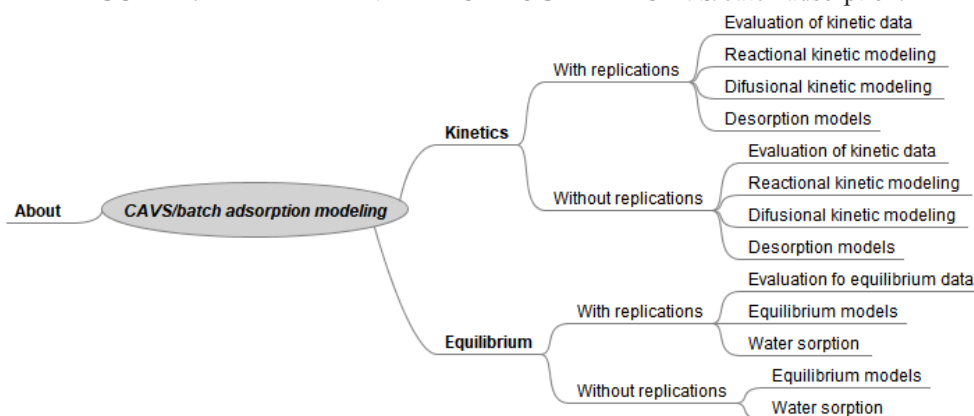
A mesma rotina descrita a baixo foi utilizada para ajustar todos os modelo aos dados experimentais nesta tese, com exceção dos modelos estatísticos obtidos através de planejamento de experimentos.

## 4.2 VISÃO GERAL DO PROGRAMA

O programa CAVS/batch adsorption foi desenvolvido com simplicidade e eficiência como principais metas. Existem duas possibilidades de avaliação de dados disponíveis: dados de cinética e dados de equilíbrio. Na parte relacionada a cinética de adsorção, é possível determinar se o equilíbrio cinético foi atingido, ajustar modelos reacionais e também modelos de difusão. Na parte relacionada ao equilíbrio, é possível determinar se o adsorvente atingiu a saturação e ajustar modelos de equilíbrio.

Para desenvolver a rotina e gerar o arquivo executável, foi utilizado o software Matlab. Já a interface gráfica foi gerada utilizando a função GUIDE, que é basicamente um conjunto de janelas utilizadas como interface entre os *scripts* e o usuário. A FIGURA 4.1 apresenta o mapa mental que indica a sequência lógica das janelas. O arquivo executável foi obtido utilizando a função “deploytool”.

FIGURA 4.1 – MAPA MENTAL DO PROGRAMA CAVS/batch adsorption.



O fluxo de dados é realizado da mesma forma em todas as janelas: o usuário seleciona alguns parâmetros necessários para o ajuste; então os dados experimentais são carregados através de planilhas de Excel pré-preparadas e; os principais resultados são apresentados na própria janela do programa, além dos dados serem salvos na mesma planilha de onde os dados foram alimentados.

Instruções detalhadas do programa estão apresentadas no APÊNDICE 5.

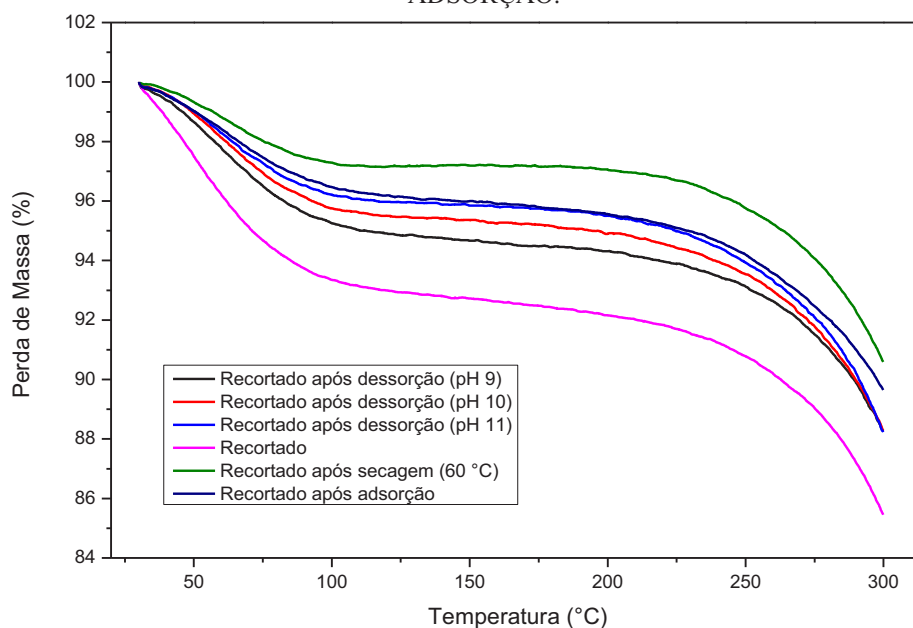
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

#### 5.1.1 Análises térmicas

O teor de umidade presente no bioissorvente foi avaliado entre 30 e 300 °C através da técnica de TGA (FIGURA 5.1). Como pode ser observado, o decaimento da quantidade de massa foi similar em todos os casos avaliados. Inicialmente ocorre uma redução acentuada da massa do bioissorvente devido à perda de umidade. Após atingir aproximadamente 110 °C a taxa de decaimento da massa se torna constante e próxima a zero até aproximadamente 200 °C, onde ocorre outra perda de massa acentuada.

FIGURA 5.1 – CURVA DE TGA DO BIOSSORVENTE NAS DISTINTAS ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.



A TABELA 5.1 apresenta a porcentagem de perda de massa até 110 °C. Como esperado, o adsorvente apenas recortado apresentou uma maior perda de massa, devido a maior quantidade de água presente. Mesmo sendo seco após adsorção, o bioissorvente adsorvido apresentou menor umidade do que o bioissorvente apenas seco. Isto provavelmente ocorreu devido à presença do corante no bioissorvente, o que reduz a porcentagem total de água na partícula. A perda de massa que ocorreu no bioissorvente após dessorção foi similar em todos os casos estudados, bem como foi similar a perda de massa do bioissorvente adsorvido com AT.

TABELA 5.1 – PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DO BIOSSORVENTE APÓS SER SUBMETIDO AS ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.

	Perda de massa a 110 °C (%)
Recortado	6,9
Recortado após secagem (60 °C)	2,8
Recortado após adsorção	3,7
Recortado após dessorção pH 9	5,0
Recortado após dessorção pH 10	4,4
Recortado após dessorção pH 11	4,0

Pode ser observado através do termograma obtido para o bioissorvente (FIGURA 5.2), que o perfil térmico do bioissorvente não se alterou significativamente durante as etapas a qual o bioissorvente foi submetido. É possível observar a presença de picos exotérmicos e endotérmicos próximos a 200 °C, que estão correlacionados com a perda de massa observada nos resultados obtidos com o TGA. Estes picos podem estar correlacionados com a quebra do estado estrutural e pela mudança da forma cristalina para amorfo da sericina (TSUKADA, 1978). Este resultado indica que, para manter a estabilidade do adsorvente, a temperatura operacional não deve ser superior a 200 °C.

A estabilidade térmica do adsorvente também foi avaliada através de ciclos de aquecimento e resfriamento (entre 10 e 110 °C) do bioissorvente. Como pode ser observado através da FIGURA 5.3, os perfis térmicos, tanto no aquecimento como no resfriamento, foram iguais nos três ciclos a que o bioissorvente foi submetido, o que indica uma estabilidade térmica entre 10 e 110 °C, que são temperaturas aceitáveis para operações em adsorção.

### 5.1.2 Área superficial

A isoterma de nitrogênio obtida para o bioissorvente indicou que o valor da área superficial foi menor que o limite de quantificação do equipamento. Ou seja, o bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda não apresenta micro e meso poros.

A área superficial estimada utilizando a aproximação do bioissorvente como um disco foi de 3,53 mm<sup>2</sup>. A massa média por partícula de bioissorvente foi de 0,49 ± 0,01 mg por partícula. Portanto, a área superficial do bioissorvente é de, aproximadamente, 7,2E-03 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, admitindo-se como um sólido não poroso.



FIGURA 5.2 – TERMOGRAMA DSC DO BIOSSORVENTE APÓS ETAPAS DE ADSORÇÃO.

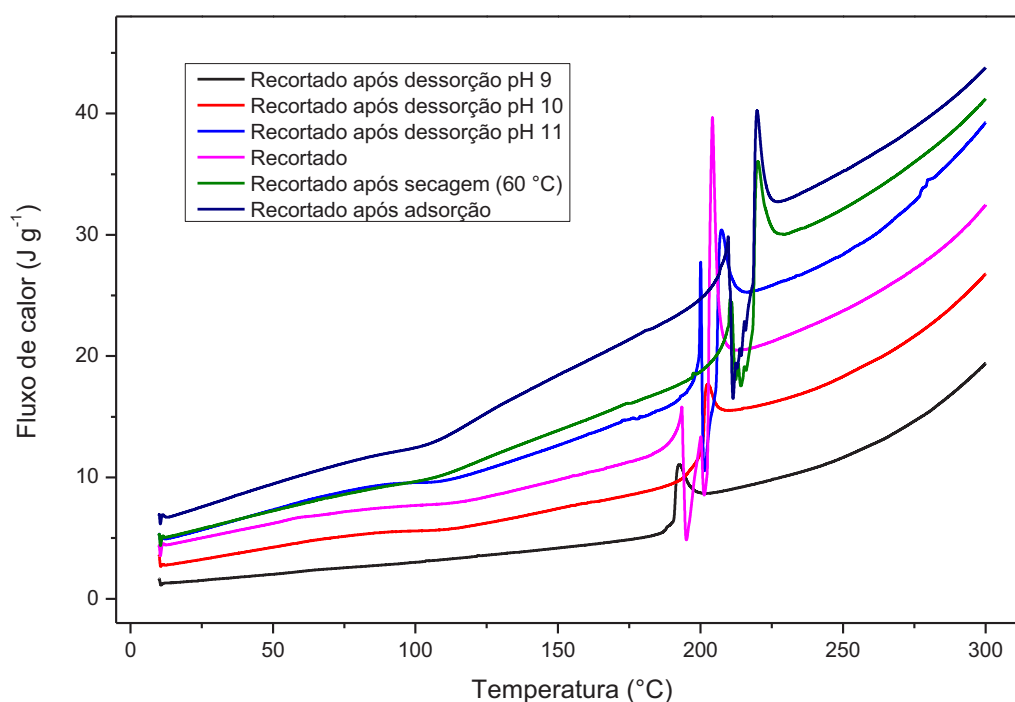
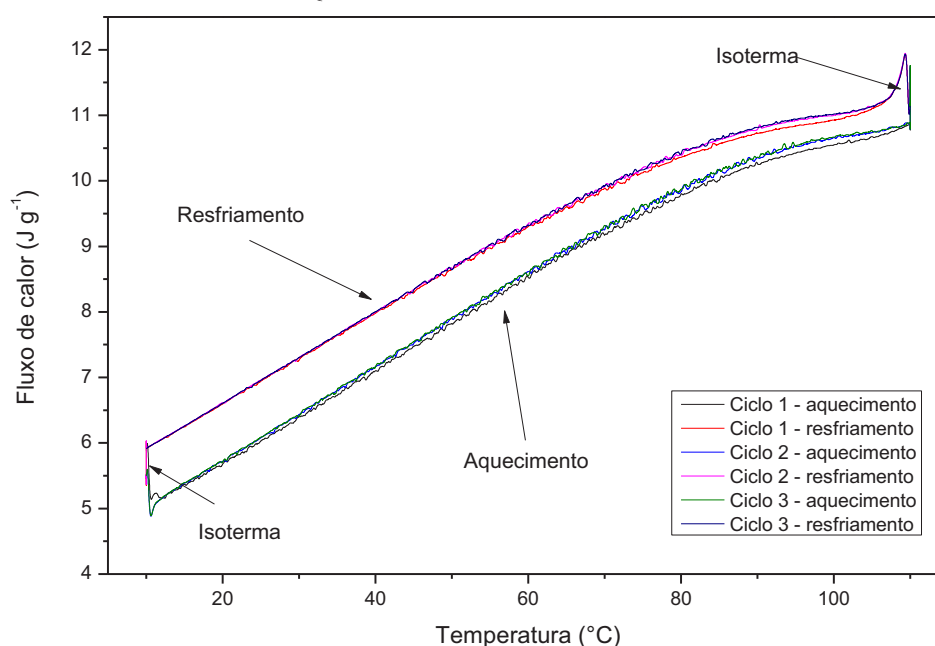


FIGURA 5.3 – PERFIL TÉRMICO DO BIOSSORVENTE QUANDO SUBMETIDO A CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO.



### 5.1.3 Massa específica

Os valores obtidos para a densidade real do bioissorvente nas três etapas avaliadas estão apresentados na TABELA 5.2. É possível observar que a densidade do bioissorvente apresenta um aumento aproximado de 2,5% na densidade real após adsorção e dessorção em

leito fixo, o que pode ter acontecido devido a presença de AT que não foi completamente removido do bioissorvente. Após o terceiro ciclo de adsorção/dessorção, a densidade real do bioissorvente é muito próxima ao obtido do material antes de adsorver, o que indica estabilidade do bioissorvente após ser submetido a condições ácidas (adsorção) e básicas (dessorção) por longos períodos.

TABELA 5.2 – DENSIDADE REAL DO BIOSORVENTE NAS CONDIÇÕES: ANTES DE ADSORVER; APÓS ADSORÇÃO/DESSORÇÃO E; APÓS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.

Amostra	Densidade real ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Média
Antes de adsorver	$1,346 \pm 0,002$	$1,349 \pm 0,004$
	$1,351 \pm 0,003$	
Após adsorção/dessorção em leito fixo	$1,385 \pm 0,001$	$1,381 \pm 0,003$
	$1,381 \pm 0,001$	
Após três ciclos de adsorção/dessorção	$1,360 \pm 0,004$	$1,357 \pm 0,036$
	$1,355 \pm 0,003$	

Este resultado, em conjunto com as análises térmicas, indica que o bioissorvente utilizado apresenta boa estabilidade dentro das condições esperadas em um sistema real, entretanto, não apresenta micro e meso poros.

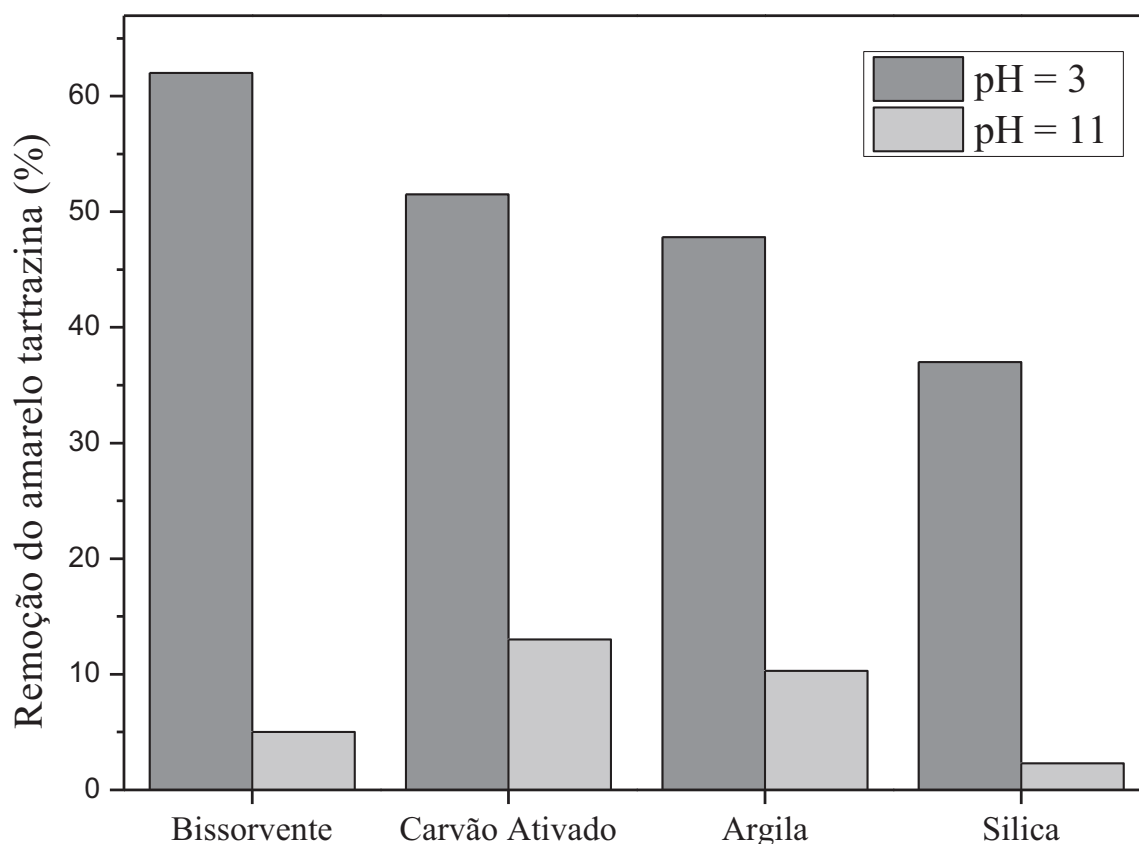
## 5.2 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Faixa de pH e comparação entre adsorventes

A FIGURA 5.4 apresenta a porcentagem de remoção do AT no bioissorvente em pH 3 e 11, comparado com três adsorventes comerciais nas mesmas condições experimentais. Em condições ácidas os quatro adsorventes removeram quantidades significativas do corante quando comparado ao meio básico. Entretanto, o bioissorvente foi o que teve maior remoção nas condições avaliadas, removendo mais de 60% do AT. Quando avaliado em meio básico, a remoção do corante em todos os adsorventes foi reduzida consideravelmente.

Portanto, o meio ácido promove a remoção do AT. Deste modo, decidiu-se estudar o efeito do pH em faixa ácida para verificar qual seria o pH ótimo de adsorção. Além disto, os resultados indicaram que o bioissorvente possui grande potencial, pois apresentou resultados melhores do que adsorventes comerciais.

FIGURA 5.4 – REMOÇÃO DO AT EM DIFERENTES ADSORVENTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH ( $m_{\text{biossorvente}} = 50 \text{ mg}$ ;  $m_{\text{solução}} = 50 \text{ mL}$ ;  $r = 150 \text{ rpm}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 120 \text{ min}$   $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  E pH = 3 OU 11.).



### 5.2.2 Otimização do pH inicial da solução e da velocidade de agitação da solução

Os níveis dos fatores utilizados na otimização do pH e velocidade de agitação estão apresentados na TABELA 5.3, bem como os resultados obtidos (representados em concentração de adsorvato na fase sólida,  $q_t$ ) e o erro absoluto entre os valores experimentais e preditos.

TABELA 5.3 – DELINEAMENTO CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL DE DOIS FATORES E DOIS NÍVEIS + QUATRO PONTOS AXIAIS E SEIS REPLICATAS DO PONTO CENTRAL ( $m_{\text{biossorvente}} = 50 \text{ mg}$ ;  $m_{\text{solução}} = 50 \text{ mL}$ ;  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 60 \text{ min}$  e  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ )

Ensaio	pH	$r$ (rpm)	pH	$r$	$q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E_{\%}$ (%)
1	2,0	50	-1	-1	$29,3 \pm 0,64$	7,00
2	3,0	50	1	-1	$23,1 \pm 0,45$	12,94
3	2,0	150	-1	1	$39,8 \pm 0,84$	4,09
4	3,0	150	1	1	$30,7 \pm 1,27$	1,11
5	3,2	100	1,41	0	$23,3 \pm 0,36$	3,31
6	1,8	100	-1,41	0	$32,1 \pm 1,73$	6,39
7	2,5	170	0	1,41	$36,7 \pm 0,97$	0,80
8	2,5	30	0	-1,41	$18,6 \pm 1,61$	15,46
9-14	2,5	100	0	0	$33,71 \pm 1,21$	2,89

Os resultados obtidos foram submetidos à regressão múltipla para determinar se o modelo estatístico poderia representar a remoção do AT pelo bioissorvente na faixa experimental estudada. O modelo foi submetido a análise de variância, e os resultados estão apresentados na TABELA 5.4.

TABELA 5.4 – ANÁLISE DE REGRESSÃO DO DCCR PARA A REMOÇÃO DO AT PELO BIOSSORVENTE (95 % DE CONFIANÇA).

Fonte	Efeito	Desvio padrão	<i>p</i> -valor
Média	33,78	0,491	-
<i>pH</i>	-7,12	0,852	$4,03 \times 10^{-4}$
<i>r</i>	10,98	0,854	$5,1 \times 10^{-5}$
<i>pH</i> <sup>2</sup>	-4,64	0,884	$3,3 \times 10^{-3}$
<i>r</i> <sup>2</sup>	-4,55	0,898	$3,9 \times 10^{-3}$
<i>pH</i> × <i>r</i>	-1,43	1,202	0,286

O parâmetro linear relacionado a velocidade de agitação foi o que apresentou maior efeito na resposta avaliada, sendo considerado significativo (95% de confiança). O efeito foi positivo, o que indica que quanto maior a velocidade de agitação, maior a remoção do corante. O parâmetro linear relacionado ao pH também apresentou influência significativa, entretanto seu valor foi negativo. Isto indica que meios ácidos promovem a remoção do AT pelo bioissorvente. Este resultado confirma os resultados preliminares discutidos no item 5.2.1.

Em meio ácido, o adsorvente deve apresentar superfície com cargas positivas, especialmente se o pH da solução for menor do que o ponto de carga zero do adsorvente (ROYER et al., 2009). Devido às ligações azo e o grupo sulfônico presente na estrutura química do AT (FIGURA 3.2), este corante possui carga negativa. Então, como a superfície do adsorvente possui cargas positivas e o adsorvato possui cargas negativas, o fenômeno de adsorção deve ser promovido pelas forças eletrostáticas.

O ponto de carga zero da sericina foi reportado sendo 3,5 (CHEN et al., 2012), 3,2 (SILVA et al., 2015b), 3,2 (SILVA, 2016), o que fornece indícios de que o ponto de carga zero do bioissorvente é menor do que 3,5. Não foi encontrado trabalhos onde o ponto de carga zero tenha sido obtido para a fibroína.

Deste modo, no pH com maior remoção obtido (2,1), as forças eletrostáticas devem ser mais fortes, o que talvez explique o aumento a adsorção com a redução do pH. Trabalhos anteriores relataram discussão similar. VARGAS, MARTINS e ALMEIDA (2012) avaliaram a remoção do AT utilizando carvão ativado produzido a partir de "flamboyant pods" (*Delonix regia*), obtendo maior remoção (99%) em pH menor do que 4 comparado ao obtido utilizado condições básicas. Em trabalho anterior destes autores, o ponto de carga zero do adsorvente

foi determinado como 2,01 (VARGAS et al., 2012). Já no trabalho desenvolvido por DOTTO, VIEIRA e PINTO (2012), a remoção do AT em quitina e quitosana foi avaliada em cinco pHs distintos, sendo encontrado o maior remoção no menor pH avaliado (pH 3) para os dois adsorventes.

Os dois parâmetros quadráticos apresentaram valores similares, negativos e significantes (95% de confiança) na remoção do AT. O parâmetro de interação ( $pH \times r$ ) foi o único que não apresentou significância estatística (95 % de confiança) na remoção do AT pelo biossorvente. Então, o parâmetro de interação foi removido do modelo e obteve-se um modelo com maior poder preditivo na região avaliada. A significância estatística do modelo foi avaliada através do teste de ANOVA com 95% de confiança.

O valor de  $F_{calc}$  (25,25) para a regressão foi maior do que o valor teórico ( $F_{tab}$ , 3,63). Então, os valores teóricos não estão na região onde o erro experimental está distribuído na função de Fischer (95 % de confiança). Além disto, o valor de  $F_{calc}$  (5,15) para os resíduos foi menor do que o valor teórico (5,19) encontrado na distribuição de Fischer (95% de confiança), o que indica que a relação entre a falta de ajuste e o erro experimental não é estatisticamente significativa (SILVEIRA et al., 2015). Os valores dos coeficientes de correlação  $R^2$  (0,9181) e  $R^2_{adj}$  (0,8781) foram inferiores aos esperados. Para verificar o erro do modelo com maior precisão, o erro percentual entre os valores preditos e experimentais foi calculado (TABELA 5.3). O erro percentual foi pequeno, principalmente no ponto central ( $E\% < 5\%$ ), onde foi realizada maior quantidade de replicatas. Com estas evidencias, o modelo foi considerado valido. Com o modelo validado, a superfície de resposta foi gerada (FIGURA 5.5).

Como pode ser observado, a região de máximo ocorre com a redução do pH e aumento da velocidade de agitação, como discutido anteriormente. O ponto de ótimo foi obtido utilizando a função desejabilidade (“desirability function”) do software Statistica. Este ponto, caracterizado pelo centro da região de vermelho mais intenso da FIGURA 5.5, foi em  $pH = 2,1$  (-0,8) e  $r = 160$  rpm (+1,2). Para verificar o poder de predição do modelo, cinco replicatas foram obtidas no ponto ótimo de remoção do AT (TABELA 5.5).

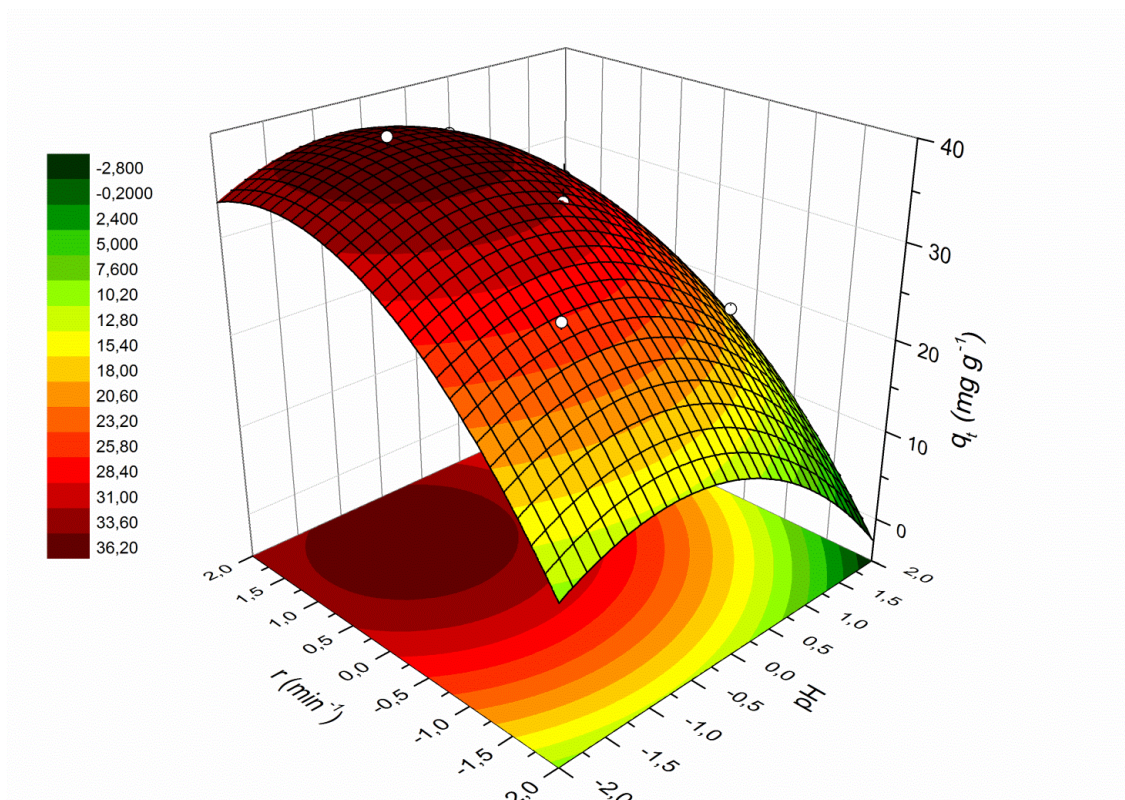
TABELA 5.5 – PREDIÇÃO DO MODELO DE DCCR PARA A REMOÇÃO DO AT NO PONTO DE ÓTIMO ( $m_{biossorvente} = 50$  mg;  $m_{solução} = 50$  mL;  $r = 160$  rpm;  $T = 20$  °C;  $t = 60$  min  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup> e pH = 2,1).

$q_{t,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{t,model}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$E_{abs}$ (mg g <sup>-1</sup> )
38,99 ± 1,01	38,48	0,55

Os valores experimentais e preditos foram muito próximos, onde o erro absoluto entre os valores preditos e experimentais foi menor do que o desvio experimental encontrado no

ponto de ótimo. Pode-se concluir que, o modelo (Equação 5.01) é válido para prever a remoção do corante AT pelo bioissorvente, na região experimental avaliada.

FIGURA 5.5 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DOS FATORES PH E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO, PARA A RESPOSTA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO, UTILIZANDO UM DCCR.



$$q_t = 33,78 - 3,56pH + 5,48r - 2,32pH^2 - 2,27r^2 \quad (5.01)$$

As etapas subsequentes do trabalho foram obtidas em pH da solução igual a 2,1 e velocidade de agitação de 160 rpm.

### 5.2.3 Diâmetro de partícula

Os resultados obtidos através da ANOVA revelou que, dentre distintos tamanhos de partículas avaliados, pelo menos um dos diâmetros apresentou diferença significativa entre demais ( $F_{calc}(14,42) > F_{tab}(5,14)$ ), com 95% de confiança. Para verificar quais diâmetros diferem entre si, as médias foram submetidas ao teste de médias de Fischer ( $\alpha = 5\%$ ), e os resultados estão apresentados na TABELA 5.6.

Como pode ser observado através da TABELA 5.6, o diâmetro de partícula de 1,5 mm diferiu significativamente dos demais diâmetros avaliados (95% de confiança), sendo que foi



o diâmetro que removeu a maior quantidade de AT em 1 hora. Como apresenta um raio de partícula menor, o caminho necessário para o AT difundir pelos poros do bioissorvente é menor, o que implica em uma maior velocidade de remoção. Não houve diferença significativa entre os diâmetros de 3,0 e 6,0 mm.

TABELA 5.6 – TESTE DE TUKEY PARA A CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO AT NO BIOISSORVENTE COM DIFERENTES DIÂMETROS DE PARTÍCULA (95 % DE CONFIANÇA).  $m_{bioissorvente} = 50$  mg;  $m_{solução} = 50$  mL;  $r = 160$  rpm;  $T = 20$  °C;  $t = 60$  min  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup>, pH = 2,1 e diâmetro de 1,5, 3,0 ou 6,0 mm.

Diâmetro de partícula (mm)	$q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Erro da Média
1,5	18,82 <sup>a</sup>	0,99	2,45
3,0	15,97 <sup>b</sup>	1,07	2,66
6,0	14,07 <sup>b</sup>	1,20	2,99

LEGENDA: Letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre as médias, segundo o teste de Fischer.

Para as próximas etapas do trabalho, utilizou-se o bioissorvente recortado em forma circular com diâmetro de 1,5 mm, que foi o que apresentou melhores resultados.

O volume de solução e a massa de bioissorvente utilizada nas próximas etapas foi determinado após diversos testes preliminares como sendo 30 mL e 15 mg, respectivamente.

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Tempo de equilíbrio

A FIGURA 5.6 apresenta as cinéticas de adsorção do AT no bioissorvente obtidas a 20, 30 e 40 °C entre 5 minutos e 72 horas. O comportamento da cinética de adsorção obtido foi semelhante nas três temperaturas avaliadas, onde uma adsorção rápida nas primeiras quatro horas de contato pôde ser observada. Após este período, a taxa de adsorção decai até que o equilíbrio cinético seja estabelecido e então segue até o tempo final avaliado em equilíbrio cinético.

O equilíbrio cinético nas três temperaturas avaliadas ocorre em um tempo muito menor do que o tempo máximo avaliado. Para determinar com maior rigor qual o tempo de equilíbrio, os resultados obtidos nas cinéticas de adsorção em cada temperatura foram submetidos aos testes de ANOVA e Fischer (95% de confiança). O resultado, obtido através da ANOVA, revelou, como esperado, que existe diferença significativa entre os diferentes tempos de adsorção levantados experimentalmente ( $F_{calc} > F_{tab}$ ).

Os resultados do teste de comparação de médias de Fischer (95% de confiança) estão apresentados nas FIGURA 5.7, FIGURA 5.8 e FIGURA 5.9, para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente. Em cada uma destas figuras, os círculos em preto indicam a média experimental obtida no maior tempo avaliado (72 horas); os círculos em cinza indicam todas as médias experimentais que foram consideradas iguais a média obtida no maior tempo avaliado; os quadrados em preto indicam todas as médias que não foram consideradas iguais a média obtida no maior tempo avaliado, com 95% de confiança utilizando o teste de Fischer. As linhas sobre as médias experimentais mostram a diferença mínima significativa do teste de Fischer. O tempo de equilíbrio foi determinado como sendo o menor tempo em que a média não apresentou diferença significativa com a média obtida em 72 horas de contato.

FIGURA 5.6 – CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE.  $m_{\text{biossorvente}} = 15 \text{ mg}$ ;  $m_{\text{solução}} = 30 \text{ mL}$ ;  $r = 160 \text{ rpm}$ ;  $T = 20\text{-}40 \text{ °C}$ ;  $t = 5 \text{ min} - 72 \text{ horas}$ ,  $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,1$  e  $D = 1,5 \text{ mm}$ .

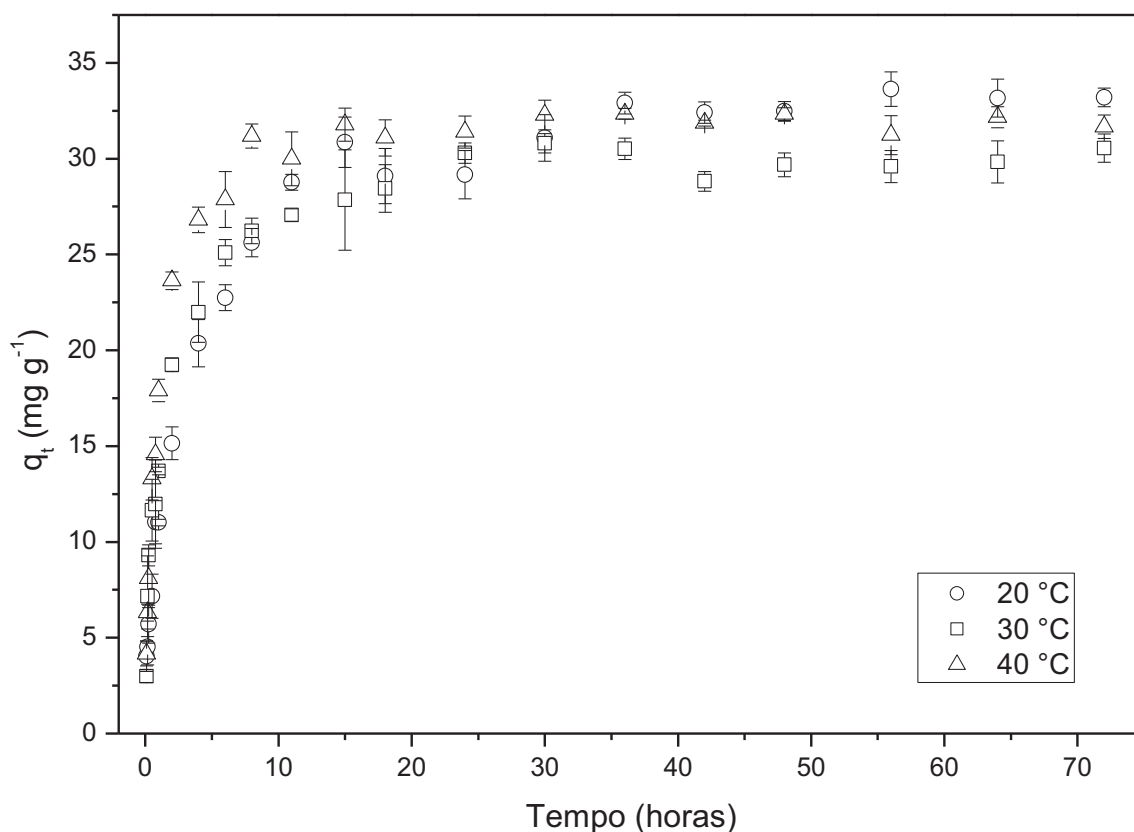




FIGURA 5.7 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 20 °C

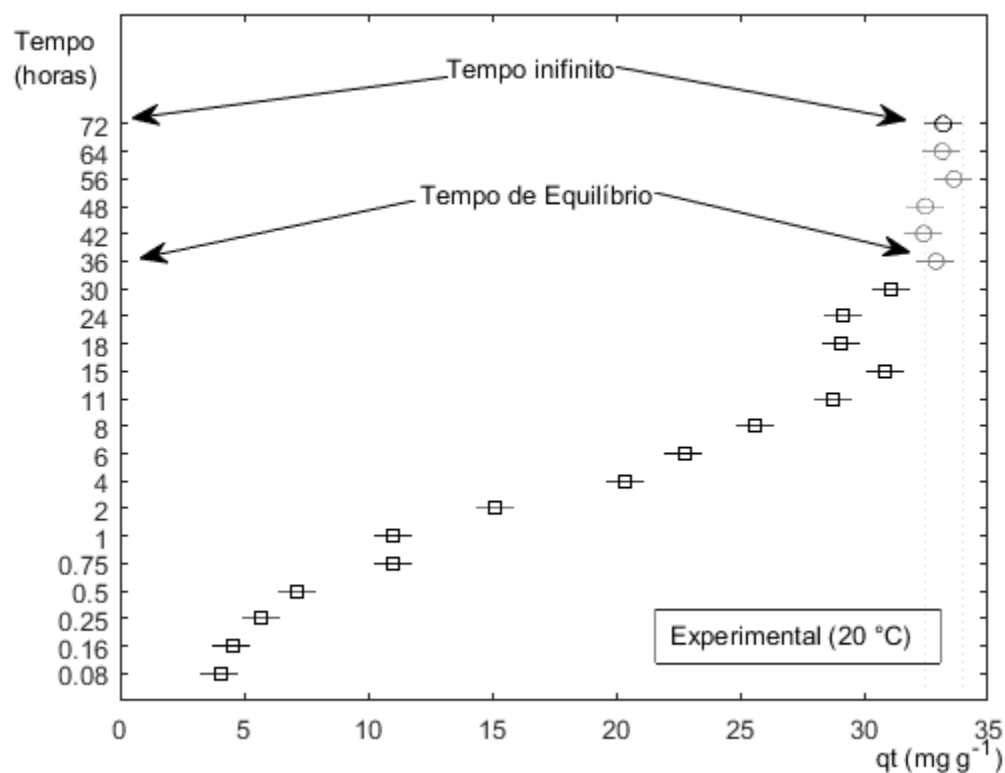


FIGURA 5.8 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 30 °C

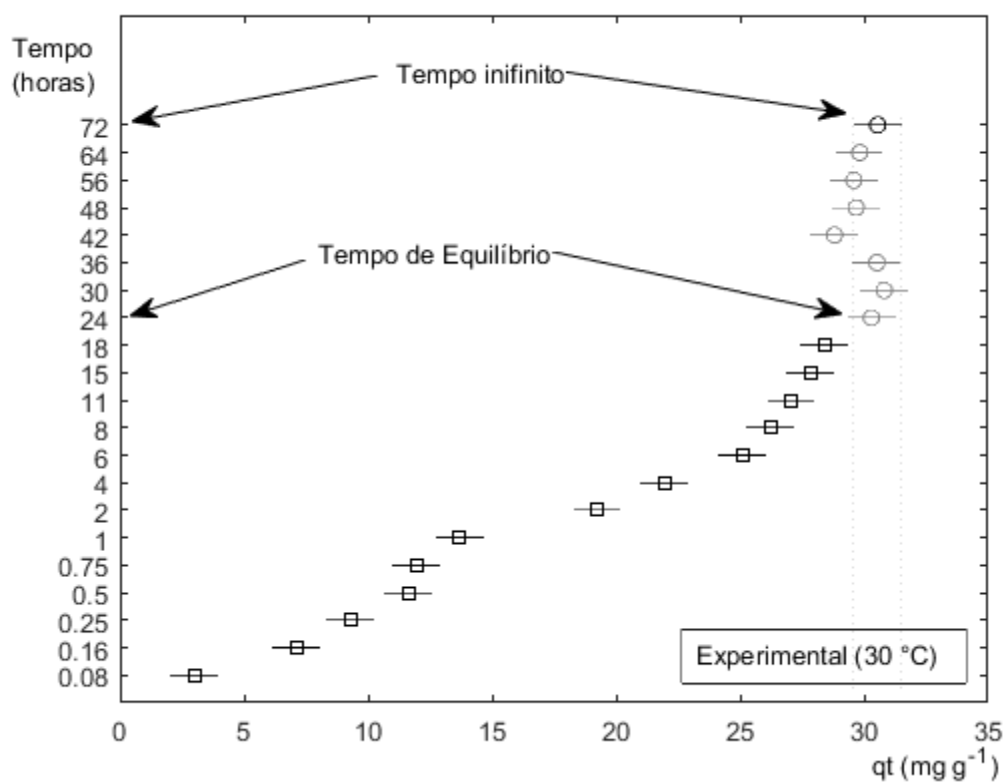
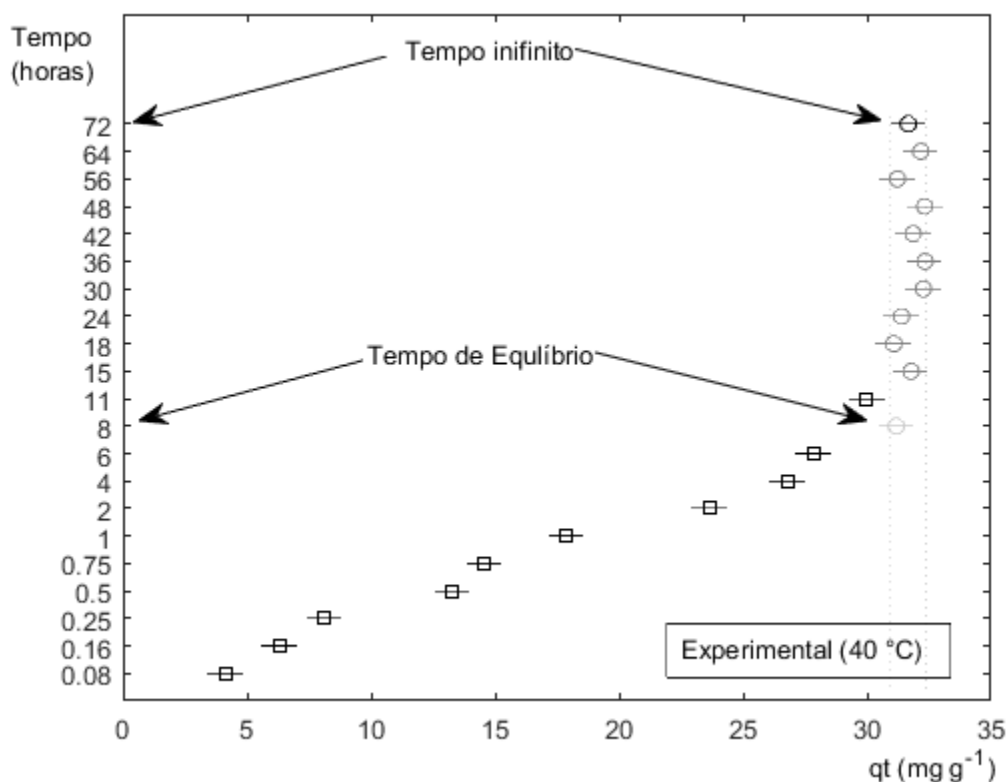


FIGURA 5.9 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE FISCHER PARA A CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 40 °C.



Deste modo, os tempos de equilíbrio cinético foram de 36, 24 e 8 horas, para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente. É importante ressaltar que a diferença da concentração na fase sólida ser significativa ou não, depende da variação do tempo em que as amostras foram obtidas. Na medida em que o adsorvente é ocupado pelas moléculas do adsorvato, a taxa de adsorção reduz, sendo necessário aumentar a variação no tempo entre amostras para verificar a existência de diferença entre as médias.

TABELA 5.7 – COMPARAÇÃO ENTRE AS MÉDIAS EXPERIMENTAIS DA CONCENTRAÇÃO DE AT NA FASE SÓLIDA EM 36, 24 E 8 HORAS DE CONTATO A 20, 30 E 40 °C, ATRAVÉS DO TESTE DE FISCHER (95% DE CONFIANÇA).

Temperatura	$\bar{q}_t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Desvio padrão	Erro da Média
20 °C	32,90 <sup>a</sup>	0,57	0,26
30 °C	30,30 <sup>b</sup>	0,53	0,24
40 °C	31,18 <sup>b</sup>	0,62	0,28

LEGENDA: Letras minúsculas diferentes (do menor para o maior valor de  $q_t$ ) nas colunas indicam diferença significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre as médias, segundo o teste de Fischer.

As médias obtidas no equilíbrio cinético nas diferentes temperaturas foram comparadas utilizando o teste de Fischer (95% de confiança), e os resultados estão apresentados na TABELA 5.7. Como pode ser observado, a temperatura de 20 °C diferiu das demais, apresentando média superior.

Portanto, o aumento da temperatura aumenta a taxa na qual a biossorção ocorre, entretanto, uma (pequena) redução da capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio cinético foi encontrada.

TABELA 5.8 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO DO AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 20, 30 E 40 °C.

Temperatura	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc	$\Delta_i$
<b>Pseudo primeira-ordem</b>							
20°C	1	1	1	1	1	32,1	18,8
30 °C	1	1	1	1	1	29,0	28,7
40 °C	1	1	1	1	1	13,1	11,8
<b>Pseudo segunda-ordem</b>							
20 °C	1	1	1	1	1	17,9	4,6
30 °C	1	1	1	1	1	15,5	15,2
40 °C	1	1	1	1	1	1,3	0,0
<b>Elovich</b>							
20 °C	1	1	1	1	1	13,3	0,0
30 °C	1	1	1	1	1	1,9	1,6
40 °C	1	1	1	1	1	2,9	1,6
<b>Elovich simplificado</b>							
20 °C	1	1	1	1	1	22,9	9,6
30 °C	1	1	1	1	1	0,3	0,0
40 °C	1	1	1	1	1	5,0	3,7
<b>Avrami</b>							
20 °C	1	1	1	1	1	34,8	21,5
30 °C	1	1	1	1	1	31,9	31,6
40 °C	1	1	1	1	1	16,5	15,2

LEGENDA: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou em um teste; 1 indica que o modelo foi considerado estatisticamente satisfatório (95% de confiança).

Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências ( $\Delta < 2$ ) de representarem os dados experimentais utilizando o ranqueamento do AICc em uma determinada temperatura.

### 5.3.2 Modelagem cinética

Os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais obtidos entre 5 minutos e o tempo de equilíbrio cinético obtido a 20, 30 e 40 °C. Para verificar quais modelos apresentaram ajuste significativo aos dados experimentais, os cinco testes estatísticos abordados no item 3.2.11.1 foram aplicados e os resultados dos testes estão apresentados na TABELA 5.8. Como todos os modelos apresentaram forte correlação (Teste 1) entre o tempo e a capacidade de adsorção ( $q_t$ ); a média dos resíduos foi considerada igual a zero (Teste 2) e com comportamento normal (Teste 3), os desvios dos parâmetros foram menores do que os valores absolutos dos respectivos parâmetros (Teste 4) e a regressão foi considerada

significativa (Teste 5), o ajuste de todos os modelos foi considerado significativo, com 95% de confiança.

Para determinar qual dentre os cinco modelos foi a melhor representação experimental, utilizou-se o AICc. Na condição à 20 °C, modelo de Elovich foi considerado a melhor representação experimental; à 30 °C, os modelos de Elovich e Elovich simplificado foram considerados com fortes evidências de ser a melhor representação experimental; à 40 °C, os modelos de Pseudo segunda-ordem e Elovich foram os mais bem ranqueados. O modelo de Avrami foi ranqueado como o menos provável de ser a melhor representação experimental em todos os caso avaliados, seguido do modelo de Pseudo primeira-ordem. Os valores calculados para complementar a verificação da qualidade do ajuste estão apresentados na TABELA 5.9. Os valores calculados para os parâmetros de qualidade do ajuste (TABELA 5.8) seguem a mesma tendência observada ao ranquear os modelos utilizando o AICc nas temperaturas de 30 e 40 °C. Já a 20 °C, os distintos parâmetros calculados variam entre os modelos de Elovich e Pseudo segunda-ordem, sendo que utilizando o AICc o modelo de Pseudo segunda-ordem tem poucas chances de ser considerado melhor representação experimental do que o modelo de Elovich ( $\Delta = 4,6$ ).

Como o modelo de Elovich foi o único modelo que foi considerado como uma provável melhor representação experimental nas três temperaturas avaliadas, foi determinado como sendo o modelo de Elovich a melhor representação da adsorção do AT no bioissorvente de casulo do bicho-da-seda.

O modelo de Elovich (ROGINSKY e ZELDOVICH, 1934) foi proposto para prever a adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês (TRAN et al., 2017). Esta equação, que foi proposta empiricamente, é geralmente relacionada a quimiossorção (TRAN et al., 2017). Neste contexto, a adsorção do AT no bioissorvente de bicho-da-seda, em baixas concentrações de AT, é similar a uma adsorção química.

A TABELA 5.10 apresenta os valores dos parâmetros calculados de cada modelo aplicado aos dados experimentais, bem como os seus desvios (95% de confiança) e o valor de correção entre os parâmetros. Os parâmetros dos modelos de Elovich e Elovich simplificado apresentaram correlação forte e positiva, o que indica um aumento de  $\beta$  caso  $\alpha$  aumente. Os parâmetros calculados para os modelos de Pseudo primeira-ordem e Pseudo segunda-ordem também apresentaram forte correlação, porém negativa.

TABELA 5.9 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM, PSEUDO SEGUNDA-ORDEM, ELOVICH, ELOVICH SIMPLIFICADO E AVRAMI A 20, 30 E 40 °C.

Parâmetro	20 °C						30 °C						40 °C							
	PFO	PSO	ELO	ELOS	AVR	PFO	PSO	ELO	ELOS	AVR	PFO	PSO	ELO	ELOS	AVR	PFO	PSO	ELO	ELOS	AVR
$\chi^2_{critical}$			7,2609					5,8919					3,3251							
$\chi^2_{calc}$	0,1724	0,0709	0,0861	0,0951	0,1724	0,2100	0,0670	0,0331	0,0304	0,2100	0,1079	0,0362	0,0457	0,0396	0,1079					
$t_{calc}$	1,4499	1,0598	0,1079	0,0001	1,4498	0,8842	0,6605	0,1106	0,0004	0,8842	0,7964	0,4713	0,1462	0,0004	0,7964					
$t_{critical}$			2,1314					2,1604					2,2622							
$EM_{abs}$	2,0678	1,3401	1,0505	1,3994	2,0678	2,0295	1,1745	0,8199	0,7028	2,0295	1,4177	0,7402	0,7557	0,8628	1,4177					
$r$	0,9850	0,9921	0,9919	0,9851	0,9850	0,9716	0,9879	0,9946	0,9951	0,9716	0,9897	0,9961	0,9950	0,9937	0,9897					
$R^2$	0,9703	0,9843	0,9838	0,9704	0,9703	0,9440	0,9759	0,9892	0,9903	0,9440	0,9794	0,9923	0,9900	0,9875	0,9794					
$R^2_{adjusted}$	0,9657	0,9819	0,9813	0,9658	0,9629	0,9338	0,9715	0,9872	0,9885	0,9271	0,9736	0,9901	0,9871	0,9840	0,9692					
$SQE$	91,17	37,54	28,13	51,24	91,17	81,74	31,10	11,74	10,52	81,74	23,45	7,21	8,51	10,43	23,45					
$RMSE$	2,3871	1,5317	1,3259	1,7895	2,3871	2,4164	1,4905	0,9159	0,8667	2,4164	1,5314	0,8491	0,9222	1,0215	1,5314					
$MSE$	5,6981	2,3461	1,7580	3,2022	5,6981	5,8388	2,2216	0,8389	0,7512	5,8388	2,3452	0,7209	0,8505	1,0434	2,3452					
$Marquardt(\%)$	0,3162	0,1301	0,0972	0,1778	0,3281	0,3920	0,1492	0,0562	0,0503	0,4094	0,2149	0,0660	0,0784	0,0954	0,2298					
$HYBRID$	1,3348	0,5399	0,6326	0,7229	1,4375	1,8908	0,6119	0,2729	0,2460	2,0626	1,4384	0,4565	0,5809	0,5028	1,6439					

LEGENDA: PFO = Pseudo primeira-ordem; PSO = Pseudo segunda-ordem; ELO = Elovich; ELOS = Elovich simplificado; AVR = Avrami,

Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências de representarem os dados experimentais com um determinado parâmetro.

Os valores de correlação calculados para o modelo de Avrami apresentaram um comportamento que parece indicar dependência entre os parâmetros, pois o valor obtido de interação entre  $k_{Av}$  e  $n_{Av}$  foi igual a 1, e, entre os parâmetros  $k_{Av}$  e  $n_{Av}$  com  $q_{Av}$ , foram idênticos em todas as temperaturas avaliadas.

As FIGURAS 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam os modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais. Como pode ser observado, os modelos que melhor representam os dados experimentais são os mesmos que foram ranqueados com maiores chances de serem a melhor representação experimental (Elovich a 20 °C, Elovich e Elovich simplificado a 30 °C e Pseudo segunda-ordem e Elovich a 40 °C). Os modelos de Avrami e Pseudo primeira-ordem se sobrepuseram nas três temperaturas avaliadas.

TABELA 5.10 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA OS MODELOS PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM, PSEUDO SEGUNDA-ORDEM, ELOVICH, ELOVICH SIMPLIFICADO E AVRAMI, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30 E 40 °C.

Modelo	20 °C	30 °C	40 °C
<b>Pseudo primeira-ordem</b>			
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	29,58 ± 0,57	26,79 ± 0,77	28,41 ± 1,30
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	6,13E-03 ± 3,15E-04	1,38E-02 ± 1,27E-03	1,79E-02 ± 3,02E-03
Correlação entre $q_1$ e $k_1$	-0,47	-0,87	-0,84
<b>Pseudo segunda-ordem</b>			
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	32,85 ± 0,84	29,35 ± 4,92	32,67 ± 1,31
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,57E-04 ± 2,36E-05	6,23E-04 ± 5,01E-04	6,42E-04 ± 1,08E-04
Correlação entre $q_2$ e $k_2$	-0,87	-1,00	-0,87
<b>Elovich</b>			
$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,63 ± 0,13	1,39 ± 0,34	1,19 ± 0,16
$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,14 ± 0,01
Correlação entre $\alpha$ e $\beta$	0,97	0,97	0,83
<b>Elovich simplificado</b>			
$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,11 ± 1,02	1,84 ± 0,30	1,85 ± 0,18
$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,19 ± 0,06	0,21 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Correlação entre $\alpha$ e $\beta$	1,00	0,93	0,68
<b>Avrami</b>			
$q_{Av}$ (mg g <sup>-1</sup> )	29,58 ± 0,59	26,79 ± 0,68	28,41 ± 1,28
$k_{Av}$ (min <sup>-1</sup> )	1,05E-01 ± 3,12E-03	2,59E-01 ± 9,87E-03	1,05E+00 ± 8,65E-02
$n_{Av}$ (adimensional)	5,83E-02 ± 1,73E-03	5,35E-02 ± 2,04E-03	1,70E-02 ± 1,40E-03
Correlação entre $q_{Av}$ e $k_{Av}$	-0,53	-0,82	-0,83
Correlação entre $q_{Av}$ e $n_{Av}$	-0,53	-0,82	-0,83
Correlação entre $k_{Av}$ e $n_{Av}$	1,00	1,00	1,00

FIGURA 5.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIORSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 20 °C.

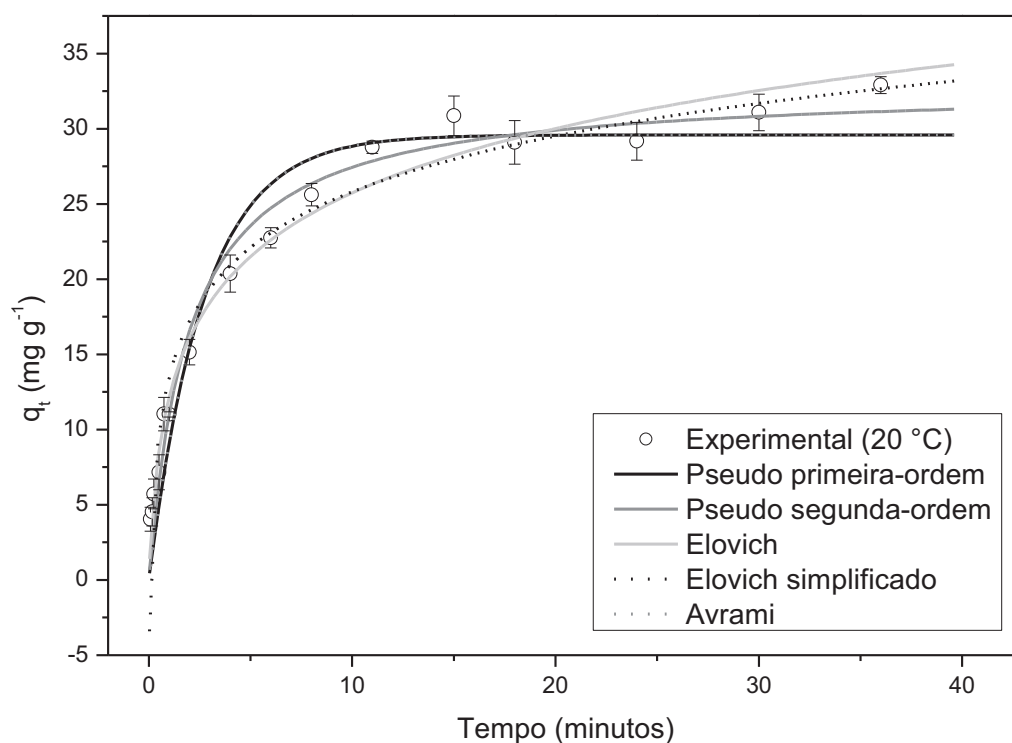


FIGURA 5.11 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIORSSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 30 °C.

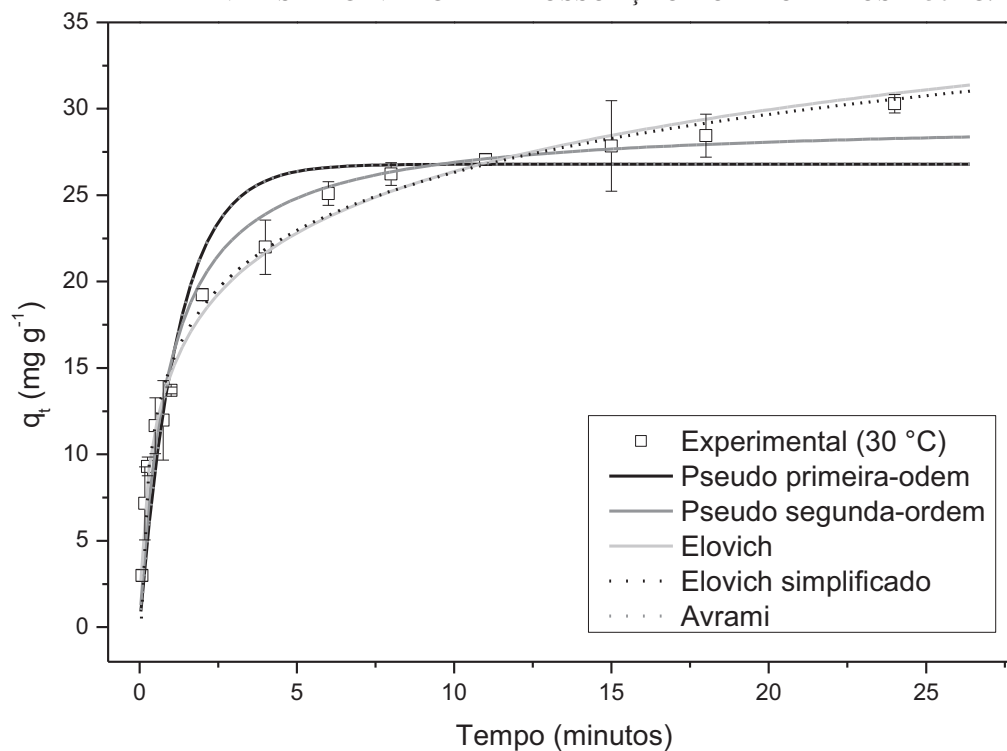
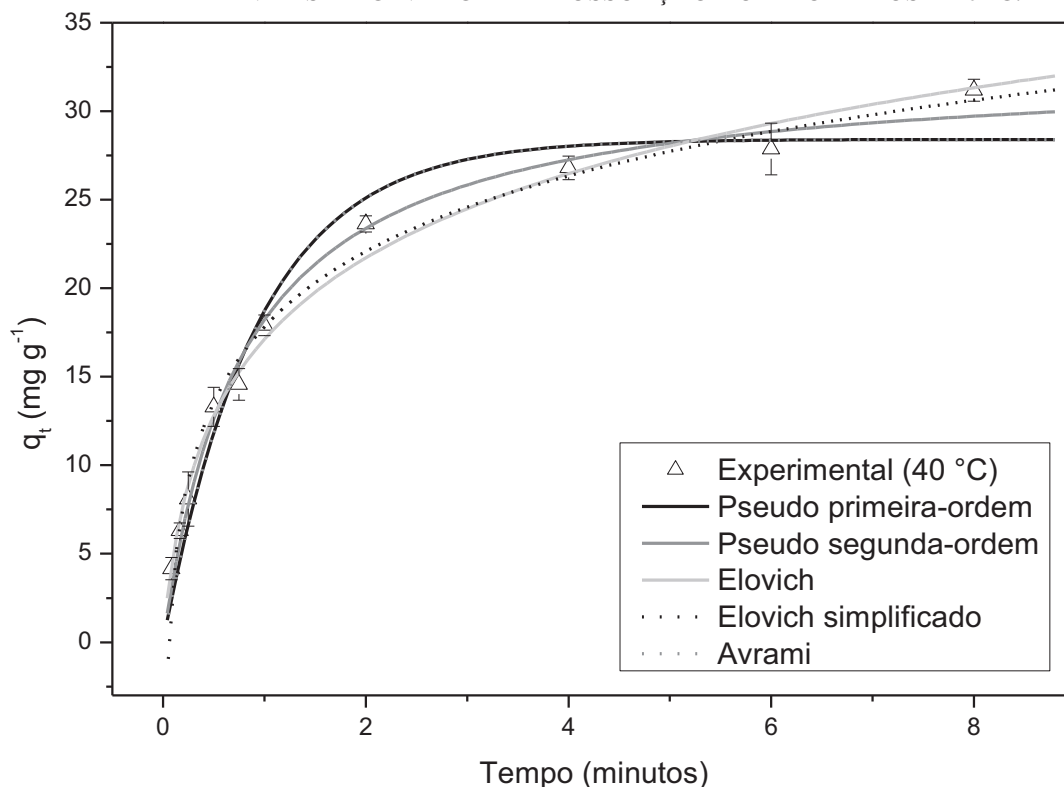


FIGURA 5.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE BIORSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 40 °C.



A região de confiança paramétrica também foi estimada para cada modelo (95% de confiança), estando apresentado nas FIGURAS 5.16, 5.17 e 5.18 os modelos que foram considerados os que melhor representaram os dados experimentais a 20, 30 e 40 °C, respectivamente. Os demais modelos ajustados aos dados experimentais com a região de confiança paramétrica estão no APÊNDICE 5. Como pode ser observado, todos os pontos experimentais estão dentro da região de confiança paramétrica, confirmando o bom ajuste.

FIGURA 5.13 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSORÇÃO DO AT A 20 °C (95% DE CONFIANÇA).

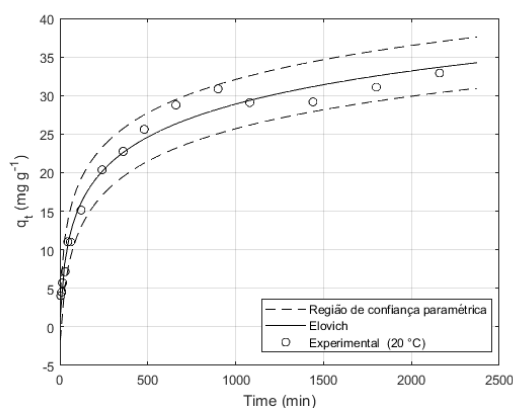




FIGURA 5.14 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH E ELOVICH SIMPLIFICADO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSSORÇÃO DO AT A 30 °C (95% DE CONFIANÇA).

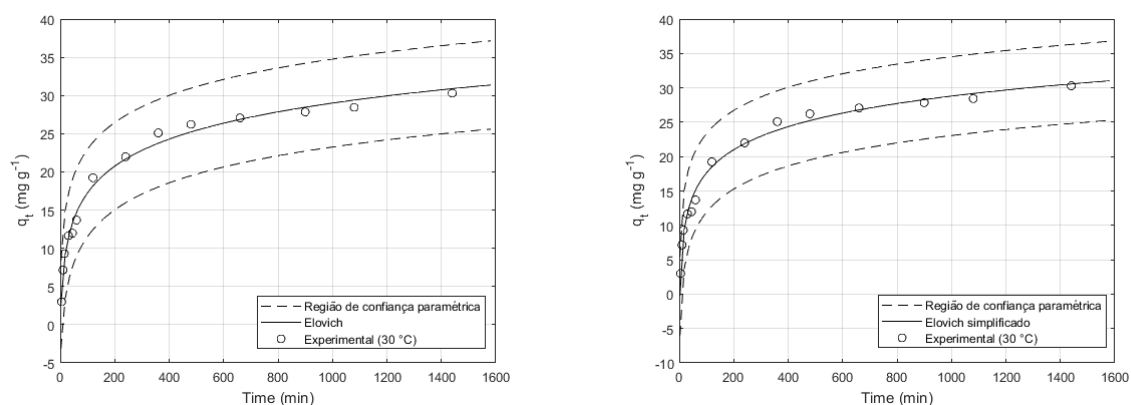
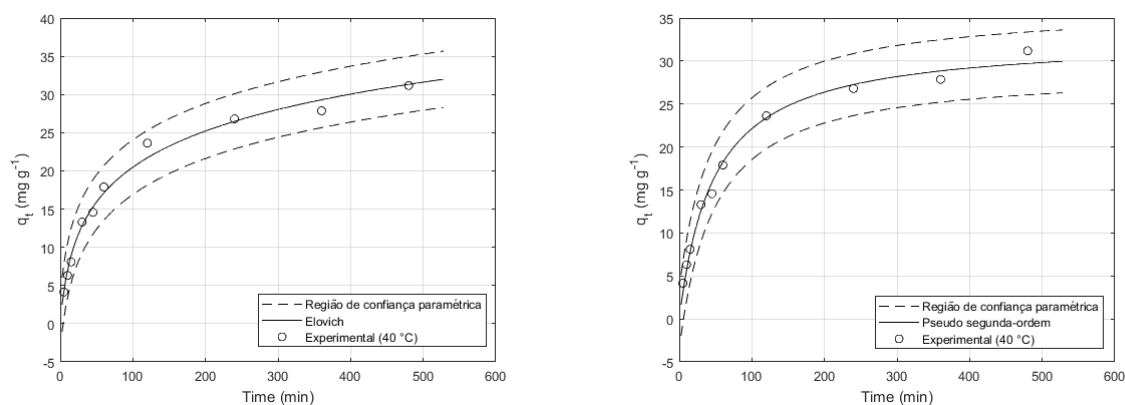


FIGURA 5.15 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DO MODELO DE ELOVICH E PSEUDO SEGUNDA-ORDEM AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSSORÇÃO DO AT A 40 °C (95% DE CONFIANÇA).



É comum encontrar na literatura dados experimentais que são ajustados a diversos modelos e os autores concluem que o melhor ajuste foi obtido com o modelo com maior número de parâmetros, embora este fato geralmente ocorra com dados de isotermas. VARGAS et al. (2011) avaliaram as cinéticas de adsorção do azul de metileno em carvão ativado (obtidos de “flamboyant pods” (*Delonix regia*)), sendo escolhido o modelo de Avrami (3 parâmetros) em detrimento dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, baseado nos valores de  $R^2$  (que foram maiores que 0,9872 para os três modelos em todas as condições estudadas). ROYER et al. (2009) avaliaram a cinética de remoção do azul de metileno em adsorvente obtido da casca de pinhão (natural e carbonizada), onde novamente foi escolhido o modelo de Avrami em detrimento dos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e Elovich.

O estudo cinético da bioadsorção do AT no bioadsorvente obtido do casulo do bicho-da-seda revelou que o aumento da temperatura aumentou a velocidade de adsorção, entretanto, uma pequena redução da capacidade de adsorção foi encontrada com o mesmo aumento da temperatura. O modelo que melhor representou os dados experimentais foi o modelo de Elovich, indicando uma similaridade com a quimioadsorção.

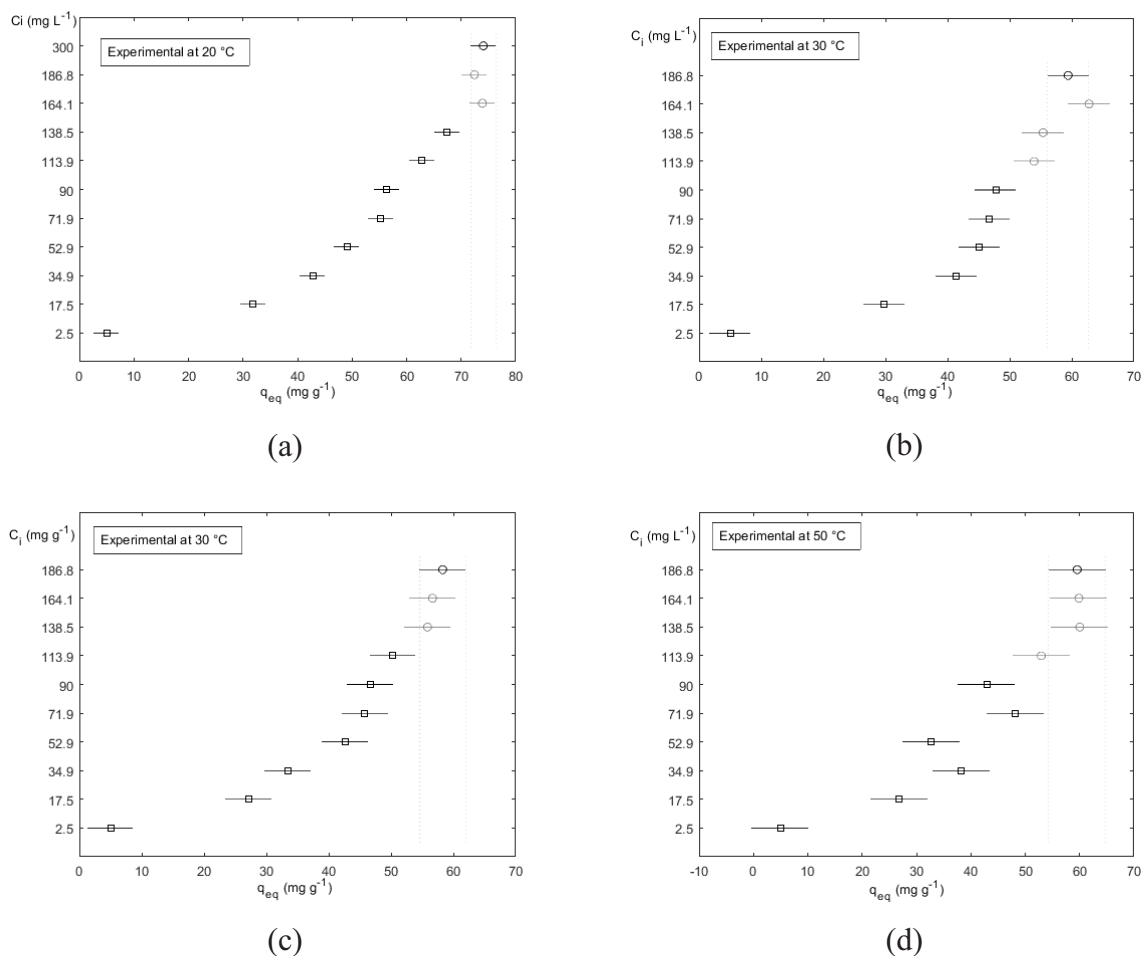
## 5.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

### 5.4.1 Análise dos dados experimentais

As médias obtidas nas quatro temperaturas foram submetidos ao teste de variância seguido do teste Fischer para determinar se o bioadsorvente foi saturado (95% de confiança). O teste de ANOVA indicou que existem diferenças entre as médias obtidas com diferentes concentração inicial ( $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ) nas quatro temperaturas avaliadas. Os resultados obtidos para o teste de Fischer estão apresentados na FIGURA 5.16. Em cada uma das figuras, os círculos em preto indicam a média experimental obtida na maior concentração inicial avaliada; os círculos em cinza indicam todas as médias experimentais que foram consideradas iguais a média obtida no maior tempo avaliado; os quadrados em preto indicam todas as médias que não foram consideradas iguais a média obtida no maior tempo avaliado, com 95% de confiança através do teste de Fischer. As linhas sobre as médias experimentais mostram a diferença mínima significativa do teste de Fischer.

Como em altas concentrações de iniciais AT as médias não diferem da média obtida na maior concentração inicial, o bioadsorvente foi saturado nas quatro temperaturas avaliadas. Além disto, o tamanho da barra da diferença mínima significativa aumenta com o aumento da temperatura, indicando um aumento dos desvios experimentais. Como o bioadsorvente é composto apenas de proteínas, altas temperaturas talvez possam alterar o equilíbrio adsorção/dessorção. Entretanto, este comportamento não foi observado no estudo da estabilidade térmica do bioadsorvente (item 5.1.1). Possivelmente a combinação de meio ácido com a temperatura elevada possa ter alterado algum grupamento (possivelmente um quaternário) das proteínas, alterando a disponibilidade dos sítios ativos. Além disto, uma redução da capacidade de adsorção é esperada com o aumento da temperatura, uma vez que a adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ).

FIGURA 5.16 – TESTE DE MÉDIA DE FISCHER PARA AVALIAR OS DADOS DE EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C (95% DE CONFIANÇA).



Para verificar se o aumento da temperatura alterou a capacidade do biosorvente na saturação, todas as médias que foram consideradas iguais entre si na saturação em uma mesma temperatura (95% de confiança), foram comparadas com as demais temperaturas, utilizando o teste de ANOVA (não balanceado) seguido do teste de Fischer, com 95% de confiança.

O teste de ANOVA indicou que pelo menos uma das médias era diferente das demais ( $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ ). As médias obtidas a 30, 40 e 50 °C na saturação ( $\overline{q_{\text{sat}}}$ ) foram consideradas iguais entre si, sendo a única que diferiu significativamente das demais foi a média a 20 °C, obtendo um valor maior (TABELA 5.11). Também é possível observar valores elevados do desvio padrão e do erro da média, especialmente na temperatura de 50 °C. Em alguns casos nestas replicações, foi observado alterações na estrutura física do biosorvente. Os resultados obtidos na temperatura de 50 °C foram checados e repetidos, sendo obtido o mesmo comportamento acima descrito.

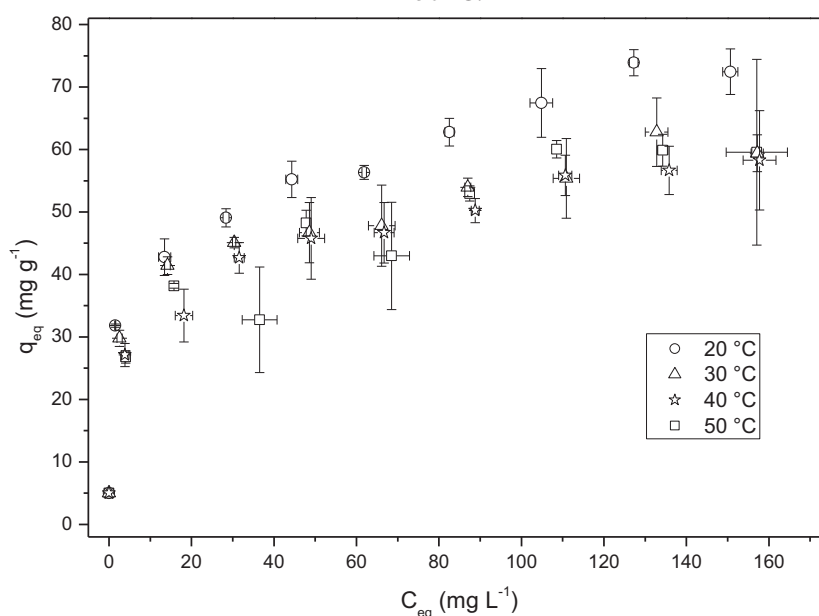
TABELA 5.11 – TESTE DE COMPARAÇÃO DE FISCHER ENTRE AS MÉDIAS OBTIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE AT NA FASE SÓLIDA DO BIOSSORVENTE SATURADO NAS TEMPERATURAS DE 20, 30, 40 E 50 °C (95% DE CONFIANÇA)

Temperatura	$\overline{q_{sat}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Erro da média
20 °C	73,46 <sup>a</sup>	2,63	2,02
30 °C	57,87 <sup>b</sup>	5,29	3,36
40 °C	56,93 <sup>b</sup>	4,82	3,70
50 °C	58,11 <sup>b</sup>	7,18	4,56

LEGENDA: letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa entre as médias ( $\alpha = 5\%$ ), de acordo com o teste de Fischer.

Através da FIGURA 5.17 é possível verificar que a capacidade de adsorção do bioissorvente é maior na menor temperatura de 20 °C em toda a faixa experimental obtida. Algumas suposições sobre o motivo deste comportamento foram feitas: o aumento na temperatura combinado com meio ácido talvez altere a estrutura do bioissorvente, fazendo com que alguns sítios sejam desativados (degradação) ou se tornem menos disponíveis (alteração da estrutura proteica, por exemplo). O aumento nos desvios também pode estar relacionado a uma maior taxa de dessorção em temperaturas elevadas, que será discutido posteriormente. Outra possibilidade é que, este aumento nos desvios esteja correlacionado com um aumento na instabilidade das forças eletrostáticas causado pela temperatura elevada combinada com meio ácido.

FIGURA 5.17 – ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO AT NO BIOSSORVENTE A 20, 30, 40 E 50 °C.



#### 5.4.2 Modelagem das Isotermas de equilíbrio

As TABELAS 5.13 e 5.14 apresenta os resultados da avaliação estatística do ajuste de todos os modelos que foram aplicados no dados experimentais. Os modelos que apresentaram significância estatística foram:

- 20 °C: Freundlich, Hill e Jovanovic-Multicamada;
- 30 °C: Freundlich, Harkins-Jura, Jovanovic-Monocamada, Jovanovic-Multicamada e Langmuir;
- 40 °C: Freundlich, Hill e Langmuir;
- 50 °C: nenhum.

Nenhum modelo foi considerado estatisticamente aceitável (95% de confiança) para prever os dados experimentais obtidos a 50 °C. Este resultado era esperado e ocorreu devido aos grandes desvios experimentais obtidos nesta temperatura. Através do AICc foi possível determinar que o modelo de Freundlich foi considerado como a provável melhor representação experimental a 20, 30 e 40 °C.

O modelo de Hill apresentou boas evidencias de ser considerado a melhor representação experimental nos dados obtidos em 20 e 40 °C, entretanto, os valores calculados para os parâmetros  $q_H$  e  $K_H$  foram extremamente altos (TABELA 5.19), o que indica que estes parâmetros apenas representam os pontos, não apresentando nenhum significado físico. O modelo de Jovanovic-multicamada foi ranqueado melhor do que o modelo Jovanovic-monocamada em todos os casos.

Como o modelo de Freundlich foi considerado estatisticamente significativo (95% de confiança) a 20, 30 e 40 °C e foi ranqueado como a melhor representação experimental, através do AICc, nestas mesmas temperaturas e; o modelo de Jovanovic-multicamada foi ranqueado melhor do que o modelo de Jovanovic-monocamada em todos os casos e; o modelo de Langmuir apresenta virtualmente nenhuma possibilidade de ser a melhor representação experimental comparado ao modelo de Freundlich ( $\Delta > 10$ ), é provável que a adsorção do AT no biossorbente obtido do casulo do bicho-da-seda ocorra em mais de uma camada.

TABELA 5.12 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA (95% DE CONFIANÇA) E RANQUEAMENTO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSORÇÃO DO AT A 20 E 30 °C.

Modelo	20 °C										30 °C									
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc	Rank	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc	Rank	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Rank
Dubinin-Radushkevich	0	1	1	1	1	139,5	*	0	1	1	1	1	123,4	*						
Freundlich	1	1	1	1	1	77,9	1	1	1	1	1	1	89,2	1						
Harkins-Jura	1	1	0	1	1	114,6	*	1	1	1	1	1	115,1	4						
Hill	1	1	1	1	1	80,2	2	1	1	0	0	1	91,1	*						
Jovanovic-monocamada	0	1	1	1	1	140,3	*	1	1	1	1	1	123,2	5						
Jovanovic-multcamada	1	1	1	1	1	88,4	3	1	1	1	1	1	95,0	2						
Langmuir	1	1	1	0	1	129,1	*	1	1	1	1	1	112,4	3						
Redlich-Peterson	1	1	1	0	1	79,6	*	1	1	1	0	1	90,1	*						
Sips	1	1	1	0	1	80,2	*	1	1	0	0	1	91,1	*						
Temkin	1	1	1	0	1	117,6	*	1	1	1	0	1	104,7	*						
Toth	1	1	1	0	1	79,6	*	1	1	1	0	1	90,1	*						

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste estatístico; 1 indica que o modelo não falhou no teste estatístico.  
Valores grifados indicam a melhor representação experimental ( $\Delta < 2$ ) utilizando o ranqueamento com AICc e a avaliação estatística.  
\* indicam que o modelo falhou em algum teste e por isto não foi ranqueado.

TABELA 5.13 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA (95% DE CONFIANÇA) E RANQUEAMENTO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE BIORSORÇÃO DO AT A 40 E 50 °C.

Modelo	40 °C					50 °C					Rank	AICc	Rank	AICc
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Rank	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4				
Dubinin-Radushkevich	0	1	1	1	1	128,7	*	0	1	1	1	1	142,8	*
Freundlich	1	1	1	1	1	89,2	1	1	1	0	1	1	120,3	*
Harkins-Jura	1	1	0	1	1	112,4	*	0	1	0	1	1	129,2	*
Hill	1	1	1	1	1	91,5	2	1	1	0	1	1	122,7	*
Jovanovic-monocamada	1	1	1	0	1	124,3	*	0	1	1	0	1	141,8	*
Jovanovic-multcamada	1	1	1	0	1	108,4	*	1	1	0	1	1	125,1	*
Langmuir	1	1	1	1	1	111,6	3	0	1	0	0	1	133,1	*
Redlich-Peterson	1	1	1	0	1	91,5	*	1	1	0	0	1	122,7	*
Sips	1	1	1	0	1	91,5	*	1	1	0	0	1	122,7	*
Temkin	1	1	1	0	1	115,5	*	0	1	1	0	1	135,7	*
Toth	1	1	1	0	1	91,5	*	1	1	0	0	1	122,6	*

Legenda: Para os testes, 0 indica que o modelo falhou no teste estatístico; 1 indica que o modelo não falhou no teste estatístico.  
Valores grifados indicam a melhor representação experimental ( $\Delta < 2$ ) utilizando o ranqueamento com AICc e a avaliação estatística.  
\* indicam que o modelo falhou em algum teste e por isto não foi ranqueado.

As TABELAS 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam os resultados obtidos para os parâmetros calculados para verificar a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais a 20, 30, 40 e 50 °C, respectivamente. É possível observar que os valores obtidos de ajuste calculados foram melhores na temperatura de 20 °C, reduzindo com o aumento da temperatura, o que ocorreu devido ao aumento dos desvios experimentais. Como também pode ser observado, os valores calculados tenderam a classificar como melhor representação experimental os modelos com três parâmetros. Entretanto, as funções que penalizam o número de parâmetros geralmente classificaram melhor os modelos com dois parâmetros.

Em diversos casos, também ocorreu que os parâmetros calculados foram muito parecidos entre os modelos, não apresentando diferença na quarta casa decimal. Isto não aconteceu ao utilizar o AICc (TABELA 5.12 e 5.14). Além de penalizar modelos com maior número de parâmetros, o Critério de Akaike parece transformar os resultados em uma nova escala, que distancia os modelos que são comparados entre si. Desse modo, é possível verificar a diferença entre os modelos que apresentam valores muito parecidos para os valores de  $R^2$ , por exemplo.

Os valores calculados dos parâmetros de cada modelo ajustado aos dados experimentais de equilíbrio estão apresentados nas TABELAS 5.19 e 5.20. Levando em consideração os desvios dos modelos, os valores calculados para os parâmetros do modelo de Freundlich ( $n_F$  e  $K_F$ ) não apresentaram diferença entre as temperaturas avaliadas, apresentando forte e positiva correlação entre si. Para alguns modelos de três parâmetros, os valores de desvio dos parâmetros e de correlação não foram calculados (NaN), o que ocorreu devido a rotina de estimação não convergir com os critérios utilizados. Este comportamento é observado com maior intensidade na medida em que a temperatura aumenta, e ocorre devido aos desvios experimentais encontrados.



TABELA 5.14 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 20 °C.

	Dubinín	Freundlich	Harkins Jura	Jovanović monocamada	Langmuir	Temkin	Hill	Jovanović multicamada	Redlich Peterson	Sips	Toth
$\chi^2_{critical}$	17,7084										
$\chi^2_{calc}$	1,7760	0,2127	0,4554	1,8329	1,0764	0,7577	0,2127	0,2634	0,2155	0,2127	0,2154
$t_{calc}$	0,2959	0,0339	0,7060	0,2949	0,6528	<10 <sup>-4</sup>	0,0338	0,6657	0,0961	0,0338	0,1004
$t_{critical}$	2,0452										
$EM_{abs}$	7,9570	2,9369	4,2404	7,9773	7,2248	5,8364	2,9369	3,1443	2,8622	2,9369	2,8639
$r$	0,8826	0,9854	0,9589	0,8793	0,9252	0,9440	0,9854	0,9828	0,9857	0,9854	0,9857
$R^2$	0,7790	0,9710	0,9195	0,7731	0,8561	0,8910	0,9710	0,9658	0,9716	0,9710	0,9716
$R^2_{adjusted}$	0,7626	0,9688	0,9135	0,7563	0,8454	0,8830	0,9676	0,9619	0,9683	0,9676	0,9683
$SQE$	2738,99	351,26	1194,13	2811,67	1932,68	1317,18	351,26	461,96	344,22	351,26	344,13
$RMSE$	9,5551	3,4218	6,3091	9,6810	8,0264	6,6262	3,4218	3,9241	3,3873	3,4218	3,3869
$MSE$	91,2998	11,7086	39,8043	93,7224	64,4227	43,9059	11,7086	15,3985	11,4740	11,7086	11,4709
$Marquardt(\%)$	0,5612	0,0720	0,2447	0,5761	0,3960	0,2699	0,0733	0,0964	0,0718	0,0733	0,0718
$HYBRID$	6,0674	0,7592	1,0765	6,2302	3,9225	2,7415	0,7873	0,9610	0,7965	0,7873	0,7960

LEGENDA: Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .  
Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências de representarem os dados experimentais com um determinado parâmetro.

TABELA 5.15 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 30 °C.

	Dubinín	Freundlich	Harkins Jura	Jovanovic monocamada	Langmuir	Temkin	Hill	Jovanovic multicamada	Redlich Peterson	Sips	Toth
$\chi^2_{critical}$					17,7084						
$\chi^2_{calc}$	1,1385	0,3848	0,6278	1,1436	0,7616	0,6059	0,3895	0,3826	0,3814	0,3895	0,3814
$t_{calc}$	0,4024	0,1481	0,5334	0,4493	0,5783	$< 10^{-4}$	0,0789	0,6446	0,0284	0,0789	0,0304
$t_{critical}$					2,0452						
$EM_{abs}$	6,3043	3,2692	5,1250	6,3126	5,0408	4,1930	3,0692	3,6225	2,9689	3,0692	2,9727
$r$	0,8994	0,9676	0,9313	0,9014	0,9346	0,9447	0,9679	0,9674	0,9689	0,9679	0,9689
$R^2$	0,8090	0,9363	0,8674	0,8124	0,8735	0,8925	0,9369	0,9358	0,9388	0,9369	0,9388
$R^2_{adjusted}$	0,7948	0,9316	0,8575	0,7986	0,8641	0,8846	0,9296	0,9284	0,9318	0,9296	0,9317
$SQE$	1598,99	511,65	1213,21	1587,05	1107,39	857,04	504,19	573,90	488,12	504,19	488,37
$RMSE$	7,3007	4,1298	6,3593	7,2733	6,0756	5,3449	4,0996	4,3738	4,0337	4,0996	4,0347
$MSE$	53,2997	17,0551	40,4403	52,9016	36,9131	28,5679	16,8065	19,1302	16,2707	16,8065	16,2789
$Marquardt(\%)$	0,4443	0,1421	0,3371	0,4409	0,3077	0,2381	0,1426	0,1624	0,1381	0,1426	0,1382
$HYBRID$	4,1783	1,3370	1,7489	4,1818	2,8093	2,2160	1,4083	1,4490	1,3820	1,4083	1,3819

LEGENDA: Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .  
Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências de representarem os dados experimentais com um determinado parâmetro.

TABELA 5.16 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 40 °C.

	Dubinín	Freundlich	Harkins Jura	Jovanovic monocamada	Langmuir	Temkin	Hill	Jovanovic multicamada	Redlich Peterson	Sips	Toth
$\chi^2_{critical}$						17,7084					
$\chi^2_{calc}$	1,4472	0,4058	0,6515	0,8735	0,6872	0,8816	0,4058	0,6813	0,4058	0,4058	0,4058
$t_{calc}$	0,3806	0,0293	0,5823	1,1018	0,7510	$< 10^{-4}$	0,0293	0,0144	0,0293	0,0293	0,0293
$t_{critical}$					2,0452						
$EM_{abs}$	3,3273	4,4987	5,8771	4,9778	5,3384	3,3273	4,1152	3,3273	3,3273	3,3273	3,3273
$r$	0,9661	0,9360	0,9153	0,9368	0,9165	0,9661	0,9396	0,9661	0,9661	0,9661	0,9661
$R^2$	0,9334	0,8761	0,8378	0,8777	0,8400	0,9334	0,8829	0,9334	0,9334	0,9334	0,9334
$R^2_{adjusted}$	0,9284	0,8669	0,8258	0,8686	0,8282	0,9257	0,8694	0,9257	0,9257	0,9257	0,9284
$SQE$	511,33	1107,32	1649,48	1081,12	1227,27	511,33	898,28	511,33	511,33	511,33	511,33
$RMSE$	4,1285	6,0754	7,4150	6,0031	6,3960	4,1285	5,4720	4,1285	4,1285	4,1285	4,1285
$MSE$	17,0445	36,9106	54,9828	36,0373	40,9089	17,0445	29,9427	17,0445	17,0445	17,0445	17,0445
$Marquardt(\%)$	0,1583	0,3428	0,5107	0,3347	0,3800	0,1612	0,2832	0,1612	0,1612	0,1612	0,1583
$HYBRID$	1,4002	1,9236	3,6727	2,5329	3,0180	1,4521	2,3494	1,4521	1,4521	1,4521	1,4002

LEGENDA: Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .  
Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências de representarem os dados experimentais com um determinado parâmetro.

TABELA 5.17 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS A 50 °C.

	Dubinín Radushkevich	Freundlich	Harkins Jura	Jovanovic monocamada	Langmuir	Temkin	Hill	Jovanovic multicamada	Redlich Peterson	Sips	Toth
$\chi^2_{critical}$					17,7084						
$\chi^2_{calc}$	2,4013	1,1791	1,3979	2,2547	1,6541	1,8220	1,1791	1,2724	1,1791	1,1791	1,1791
$t_{calc}$	0,2946	0,0855	0,4587	0,5484	0,5297	$< 10^{-4}$	0,0855	0,3641	0,0855	0,0855	0,0855
$t_{critical}$					2,0452						
$EM_{abs}$	8,0817	4,6593	6,2019	7,9100	6,4342	7,2919	4,6593	5,1184	4,6593	4,6593	4,6593
$r$	0,8217	0,9180	0,8974	0,8373	0,8803	0,8586	0,9180	0,9136	0,9180	0,9180	0,9180
$R^2$	0,6752	0,8428	0,8054	0,7011	0,7749	0,7371	0,8428	0,8348	0,8428	0,8428	0,8428
$R^2_{adjusted}$	0,6511	0,8311	0,7910	0,6789	0,7582	0,7177	0,8246	0,8157	0,8246	0,8246	0,8246
$SQE$	3051,56	1444,27	1942,41	2951,18	2207,44	2410,04	1444,27	1565,18	1444,27	1444,27	1444,27
$RMSE$	10,0856	6,9385	8,0465	9,9183	8,5780	8,9630	6,9385	7,2231	6,9385	6,9385	6,9385
$MSE$	101,7187	48,1425	64,7469	98,3727	73,5815	80,3347	48,1425	52,1725	48,1425	48,1425	48,1425
$Marquardt(\%)$	0,9048	0,4282	0,5759	0,8750	0,6545	0,7145	0,4361	0,4726	0,4361	0,4360	0,4361
$HYBRID$	7,6639	3,1919	3,5721	6,9203	4,8669	5,7445	3,3102	3,5218	3,3102	3,3101	3,3102

LEGENDA: Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .  
Células grifadas indicam os modelos com maiores evidências de representarem os dados experimentais com um determinado parâmetro.

Os modelos que foram considerados estatisticamente adequados para prever o equilíbrio de bio sorção do AT estão apresentados nas FIGURAS 5.19, 5.20 e 5.21, para as temperaturas de 20, 30 e 40 °C, respectivamente. Como pode ser observado, o modelo de Freundlich prevê uma melhor quantidade de pontos experimentais em todas nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Os modelos de Hill e Freundlich se sobrepuseram nas temperaturas de 20 e 40 °C.

FIGURA 5.18 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIOSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 20 °C.

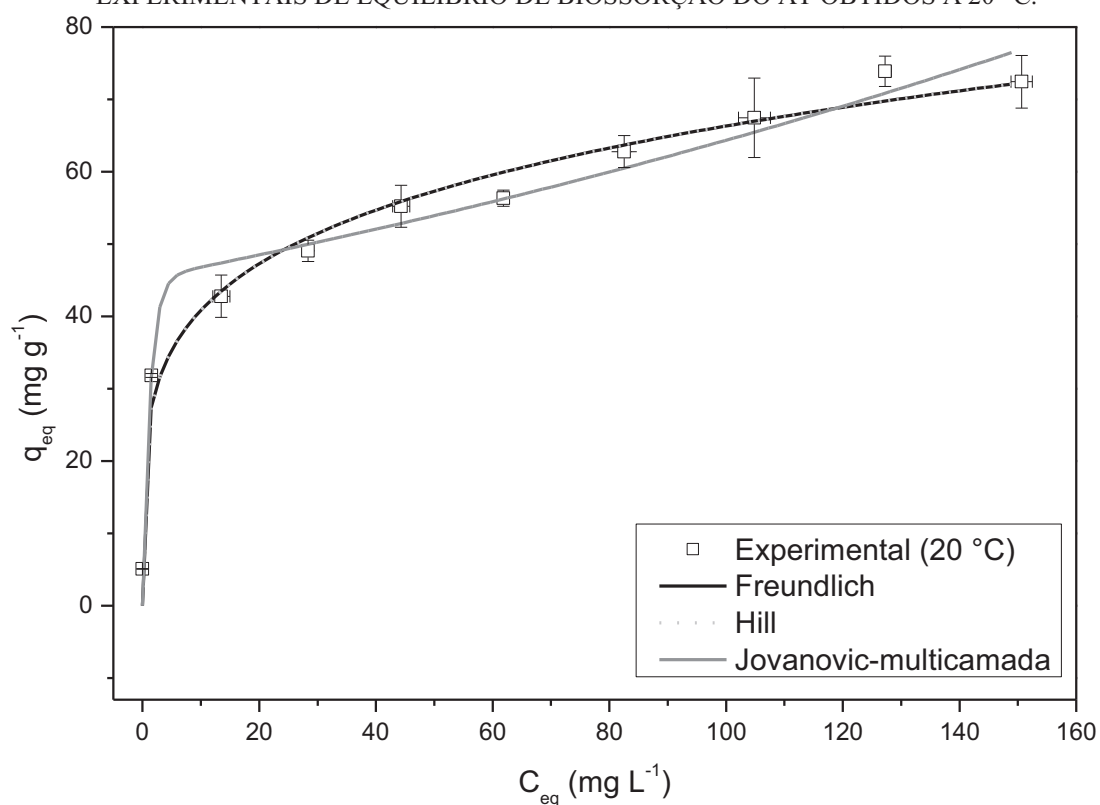


TABELA 5.18 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA MODELO OS MODELOS DE DOIS PARÂMETROS, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C.

Parâmetro	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	Correlação	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Dubinin–Radushkevich									
$q_{DR}$ (mg g <sup>-1</sup> )	60,21 ± 4,17	51,69 ± 3,21	49,03 ± 3,55	49,93 ± 4,50	$q_{DR}$ e $K_{DR}$	0,21	0,25	0,27	0,27
$K_{DR}$ (adimensional)	4,40E-07 ±2,65E-07	7,41E-07 ±4,72E-07	1,65E-06 ±1,22E-06	1,91E-06 ±1,57E-06					
Freundlich									
$n_F$ (adimensional)	4,75 ± 0,56	5,50 ± 0,91	4,61 ± 0,85	4,23 ± 1,32	$n_F$ e $K_F$	0,97	0,97	0,98	0,98
$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/<math>n_F</math></sup> )	25,16 ± 2,69	24,00 ± 3,14	19,43 ± 3,39	18,10 ± 5,85					
Harkins–Jura									
$A_{HJ}$ (adimensional)	5749,93 ± 1211,75	4881,19 ± 1307,12	3884,08 ± 984,12	3692,37 ± 1144,85	$A_{HJ}$ e $B_{HJ}$	0,91	0,92	0,91	0,90
$B_{HJ}$ (adimensional)	5,97 ± 0,28	6,26 ± 0,43	6,09 ± 0,35	5,97 ± 0,38					
Jovanovic-monocamada									
$q_j$ (mg g <sup>-1</sup> )	60,04 ± 4,23	51,73 ± 3,31	52,13 ± 6,36	51,23 ± 10,76	$q_j$ e $K_j$	-0,22	-0,36	-0,85	-0,91
$K_j$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,48 ± 0,32	0,31 ± 0,24	0,07 ± 0,08	0,11 ± 0,33					
Langmuir									
$q_L$ (mg g <sup>-1</sup> )	65,11 ± 9,44	55,21 ± 3,98	56,09 ± 6,33	57,52 ± 9,61	$q_L$ e $K_L$	-0,92	-0,72	-0,89	-0,90
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,31 ± 0,59	0,33 ± 0,26	0,13 ± 0,11	0,12 ± 0,15					
Temkin									
$b_T$ (J mg <sup>-1</sup> )	420,58 ± 56,93	533,11 ± 71,61	575,55 ± 97,23	579,54 ± 133,97	$b_T$ e $K_T$	0,94	0,95	0,94	0,94
$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	507,22 ± 652,28	793,55 ± 1066,78	639,47 ± 1066,39	564,58 ± 1272,94					

TABELA 5.19 – VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS, OS DESVIOS DOS PARÂMETROS E A CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS, PARA MODELO OS MODELOS DE TRÊS PARÂMETROS, AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DO AT A 20, 30, 40 E 50 °C.

Parâmetro	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	Correlação	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Hill									
$q_H$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,97E+15 ± 2,10E+14	2,28E+02 ± 6,32E+02	2,44E+15 ± 4,27E+14	3,67E+15 ± 1,19E+15	$q_H$ e $n_H$	-1,00	-0,96	-1,00	-1,00
$n_H$ (adimensional)	0,21 ± 0,03	0,22 ± 0,13	0,22 ± 0,04	0,24 ± 0,08	$q_H$ e $K_H$	-0,08	1,00	-0,07	-0,06
$K_H$ (L mg <sup>-1</sup> )	7,84E+13 ± 1,28E+12	8,56E+00 ± 2,65E+01	1,26E+14 ± 3,04E+12	2,03E+14 ± 8,13E+12	$n_H$ e $K_H$	0,00	-0,94	0,00	0,00
Jovanovic-multicamada									
$q_l$ (mg g <sup>-1</sup> )	45,19 ± 2,82	41,18 ± 3,39	34,77 ± 3,34	36,61 ± 5,36	$q_l$ e $K_j$	-0,38	-0,44	-0,07	-0,44
$K_j$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,79 ± 0,26	0,52 ± 0,24	69,89 ± 110,90	0,32 ± 0,25	$q_l$ e $K_{ij}$	-0,89	-0,89	-0,86	-0,90
$K_{ij}$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,53E-03 ± 6,07E-04	2,67E-03 ± 7,84E-04	3,67E-03 ± 8,98E-04	3,49E-03 ± 1,34E-03	$K_j$ e $K_{ij}$	0,33	0,39	0,06	0,39
Redlich–Peterson									
$K_{RD1}$ (L g <sup>-1</sup> )	1,16E+04 ± 4,27E+04	6,79E+03 ± 1,97E+04	1,24E+15 ± NaN	1,90E+16 ± NaN	$K_{RD1}$ e $K_{RD2}$	1,00	1,00	NaN	NaN
$K_{RD2}$ (L mg <sup>-1</sup> )	4,52E+02 ± 1,69E+03	2,70E+02 ± 7,97E+02	6,39E+13 ± NaN	1,05E+15 ± NaN	$K_{RD1}$ e RD	-0,32	-0,30	NaN	NaN
RD (adimensional)	0,79 ± 0,03	0,83 ± 0,04	0,78 ± NaN	0,76 ± NaN	$K_{RD2}$ e RD	-0,35	-0,34	NaN	NaN
Sips									
$K_S$ (L g <sup>-1</sup> )	25,16 ± NaN	26,62 ± 9,42	19,43 ± NaN	18,10 ± NaN	$K_S$ e $K_{SS}$	NaN	0,91	NaN	NaN
$K_{SS}$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,93E-16 ± NaN	1,17E-01 ± 3,62E-01	3,33E-16 ± NaN	6,31E-16 ± NaN	$K_S$ e S	NaN	0,72	NaN	NaN
S (adimensional)	0,21 ± NaN	0,22 ± 0,13	0,22 ± NaN	0,24 ± NaN	$K_{SS}$ e S	NaN	0,94	NaN	NaN
Toth									
$q_{To}$ (mg g <sup>-1</sup> )	25,64 ± 3,16	25,11 ± 4,02	19,43 ± NaN	18,10 ± NaN	$q_{To}$ e $b_{To}$	0,36	0,36	NaN	NaN
$b_{To}$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,40E-03 ± 5,52E-03	2,51E-03 ± 7,84E-03	2,09E-17 ± NaN	2,68E-17 ± NaN	$q_{To}$ e $n_{To}$	0,98	0,98	NaN	NaN
$n_{To}$ (adimensional)	0,89 ± 0,02	0,91 ± 0,02	0,89 ± NaN	0,87 ± NaN	$b_{To}$ e $n_{To}$	0,36	0,36	NaN	NaN

LEGENDA: células com NaN indicam que a rotina de regressão não convergiu com os parâmetros adotados.

FIGURA 5.19 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIODSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 30 °C.

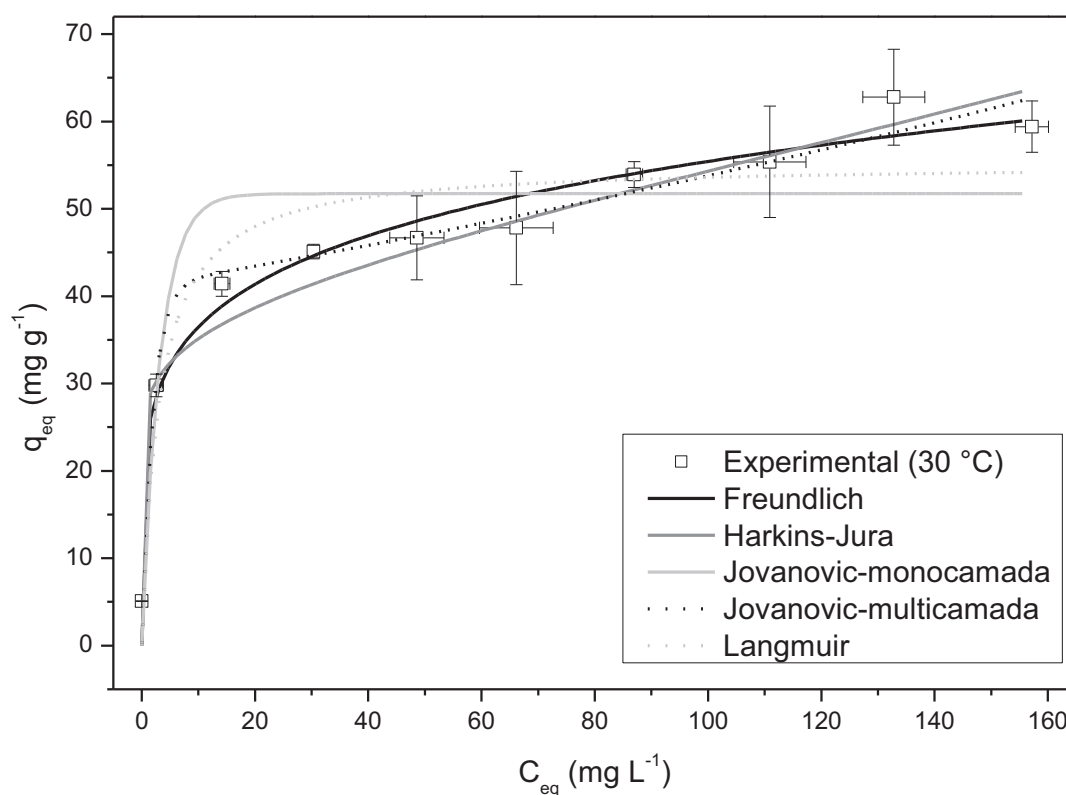
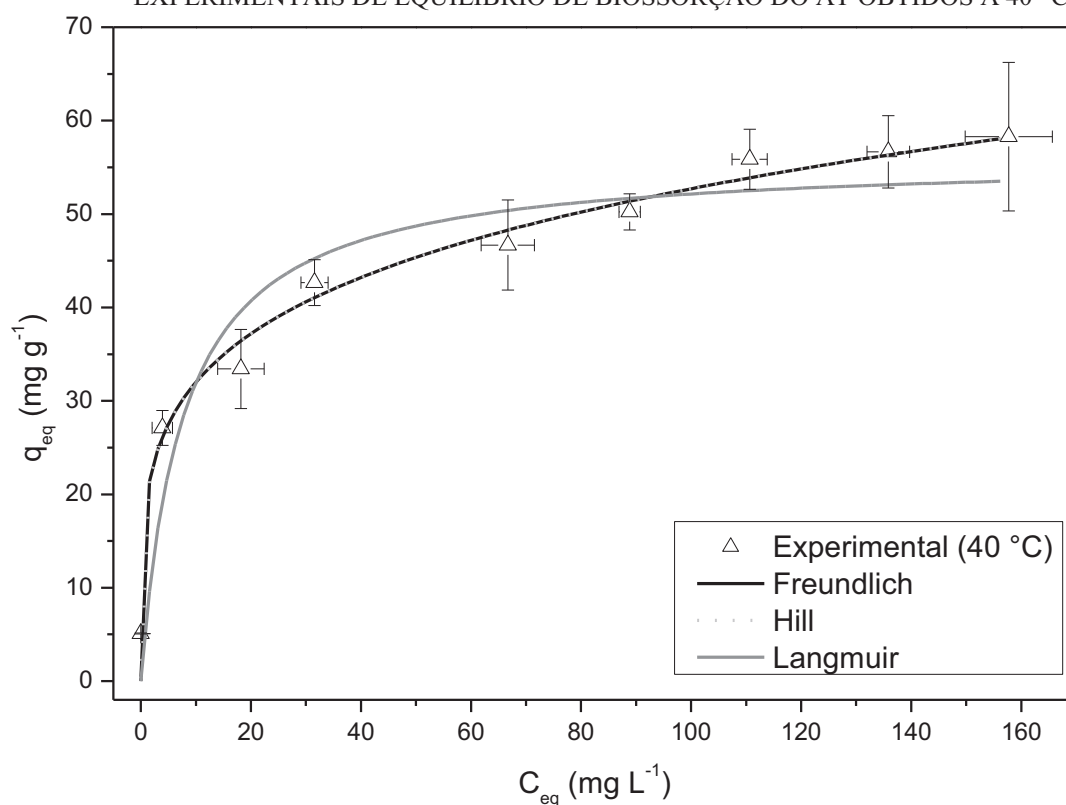


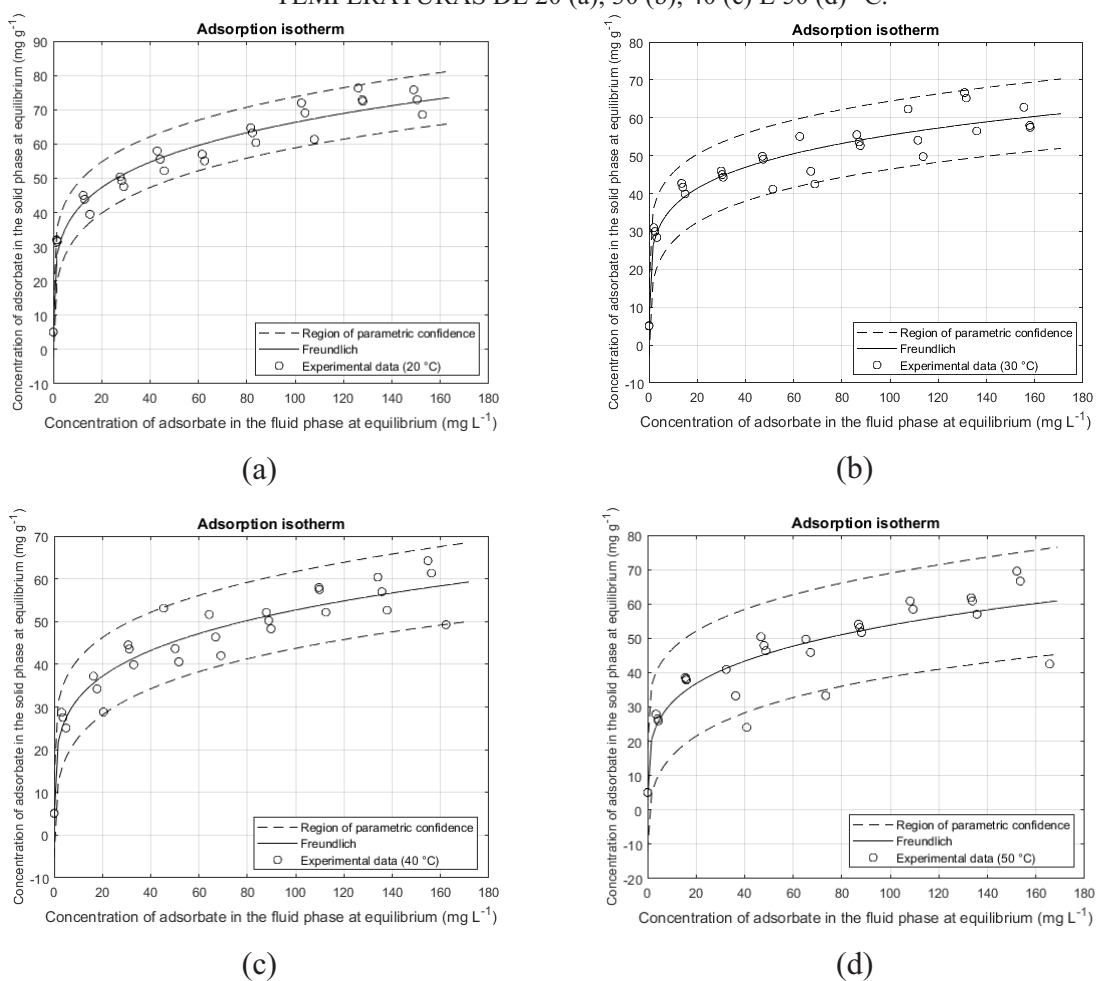
FIGURA 5.20 – COMPARAÇÃO ENTRE OS AJUSTES DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CONSIDERADOS ESTATISTICAMENTE ADEQUADOS PARA PREDIZER AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE BIODSORÇÃO DO AT OBTIDOS A 40 °C.





A região de confiança paramétrica (95% de confiança) foi estimada para o modelo de Freundlich nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C (FIGURA 5.21). Como pode ser observado, o modelo prediz muito bem os dados experimentais, especialmente a 20 °C (FIGURA 5.21a). Entretanto, a 50 °C existem pontos experimentais que estão fora da região de confiança paramétrica (FIGURA 5.21d). Os demais modelos ajustados aos dados de equilíbrio estão apresentados no APÊNDICE 6.

FIGURA 5.21 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA ESTIMADA (95% DE CONFIANÇA) PARA O MODELO DE FREUNDLICH AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO NAS TEMPERATURAS DE 20 (a), 30 (b), 40 (c) E 50 (d) °C.



MITTAL, KURUP e MITTAL (2007) obtiveram isothermas de adsorção do amarelo tartrazina em penas de galinhas e, baseados em regressão linear, consideraram que as ambas isothermas de Langmuir e Freundlich tiveram bons ajustes. BANERJEE e CHATTOPADHYAYA (2013) obtiveram as isothermas de adsorção do amarelo tartrazina em serraria (pó de madeira serrada), sendo ajustado aos dados experimentais os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich (equações linearizadas). Os autores

concluíram que o melhor ajuste foi obtido utilizando o modelo de Dubinin–Radushkevich para as três temperaturas avaliadas ( $R^2 > 0,98$ ). Embora tenham sido calculados com diferentes métodos e tenham sido utilizado adsorventes distintos, os valores do parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich obtido neste trabalho foi próximo aos apresentados pela literatura ( $\sim 4$ ). Entretanto, o valor de  $K_f$  obtido foi bastante distinto.

Proteínas do casulo do bicho-da-seda separadas também foram estudadas em batelada para a remoção de corantes, entretanto a maioria dos trabalhos apresentaram o potencial de adsorção tanto da sericina como da fibroína (BAYÇIN et al., 2007; CHEN et al., 2012; XIAO et al., 2014). Nos trabalhos em que foi realizado um estudo clássico, onde se compara diferentes isotermas obtidas em diferentes temperaturas, os resultados apontam para uma adsorção em monocamada quando utilizado a sericina como bioissorvente, sendo o modelo de Langmuir considerado o melhor ajuste (GIMENES et al., 2016; SILVA et al., 2015a).

## 5.5 DESSORÇÃO EM BATELADA

### 5.5.1 Análise dos dados experimentais

Os resultados obtidos para o estudo da dessorção estão apresentados na TABELA 5.20. Como pode ser observado, tanto o aumento do pH como o aumento da temperatura promoveram a dessorção do AT presente no bioissorvente, sendo possível remover entre 57 e 80% do AT.

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste de variância para verificar se existem amostras que diferem entre si (95% de confiança). Como  $F_{calc}$  (32,8) foi maior do que  $F_{tab}$  (3,1) pelo menos uma das amostras difere das demais (95% de confiança).

Para determinar quais tratamentos diferem entre si, os resultados foram submetidos ao teste de Fischer, com 95% de confiança, e estão resumidamente apresentados na TABELA 5.20. O teste de diferença entre as médias revelou que o aumento de 20 °C reduziu a concentração na fase sólida no mesmo pH. A 60 °C, o aumento do pH aumentou a quantidade dessorvida. Entretanto, a 40 °C foi necessário aumentar a escala logarítmica em 2 unidades para se verificar diferença entre as médias.

A melhor condição encontrada foi em pH de 11,1 à 60 °C, que foi a condição extrema utilizada. Contudo, o uso combinado de temperatura elevada e meio básico pode promover o processo de degomagem do bioissorvente, processo que é realizado em condições básicas e em temperaturas elevadas (LIANG et al., 2013; PÉREZ-RIGUEIRO et al., 1998; SAHOO, TOH

e GOH, 2010). Tal processo pode alterar a estrutura do bioissorvente devido à extração de fibroína e sericina. Este fenômeno tende a ocorrer principalmente quando a adsorção em leito fixo for utilizada, devido a constante alimentação de eluente no leito, e neste caso é indesejável.

TABELA 5.20 – TESTE DE FISCHER PARA O ESTUDO DA DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO PELO BIOSSORVENTE EM DIFERENTES PH E TEMPERATURAS (95% DE CONFIANÇA).

pH	T (°C)	$\bar{q}_d$ (mg g <sup>-1</sup> )	Standard error	Mean Error	% <sub>d</sub>
9,1	40	34,18 <sup>a</sup>	4,63	4,86	57,7
9,1	60	27,39 <sup>b</sup>	1,93	2,03	62,1
10,1	40	30,82 <sup>a</sup>	0,72	0,96	57,3
10,1	60	21,95 <sup>c</sup>	0,14	0,15	69,6
11,1	40	21,53 <sup>c</sup>	1,04	1,09	70,2
11,1	60	13,87 <sup>d</sup>	1,64	1,73	80,8

LEGENDA: letras minúsculas diferentes nas colunas indicam diferença significativa entre as médias de acordo com o teste de Fischer (95% de confiança).

A segunda melhor condição foi a condição em pH 11,1 a 40 °C, seguida da condição de pH 10,1 a 60 °C, que não diferiram significativamente. Devido a pH mais baixo, o que poderia evitar o processo de degomagem, a melhor condição experimental para dessorver o AT adsorvido no bioissorvente encontrada foi a de pH = 10,1 a 60 °C.

### 5.5.2 Design misturado 2<sup>1</sup>3<sup>1</sup>

Os resultados obtidos foram submetidos a regressão múltipla para obter um modelo matemático que fosse capaz de descrever concentração de adsorvato na fase sólida para o processo de dessorção do AT na faixa experimental avaliada. Os resultados foram submetidos ao teste de variância, e estão apresentados na TABELA 5.21.

TABELA 5.21 – ANALISE DE REGRESSÃO DO MODELO PROPOSTO PARA A DESSORÇÃO DO AY ATRAVÉS DE UM DESIGN MISTURADO 2<sup>1</sup>3<sup>1</sup>.

Fonte	Efeito	Desvio padrão	p-valor
Mean	24,96	0,52	< 0.05
pH	-13,08	1,28	< 0.05
pH <sup>2</sup>	2,14	1,11	0,077
T	-7,77	1,04	< 0.05
pH x T	-0,43	1,28	0,74
pH <sup>2</sup> x T	-0,82	1,11	0,47

Como pode ser observado (TABELA 5.21), os dois parâmetros lineares apresentaram influência negativa e significativa na concentração de AT na fase sólida. Entretanto, o efeito do pH é duas vezes maior do que o efeito da temperatura, o que indica que o pH tem um

impacto maior no processo de dessorção. Estes resultados estão em concordância com os obtidos através da análise estatística das médias experimentais (item 5.5.1).

Os parâmetros quadráticos e de interação ( $pH^2$ ,  $pH \times T$  and  $pH^2 \times T$ ) não apresentaram influência significativa na concentração de AY na fase sólida ( $p > 0,05$ ). Estes resultados indicam que a dessorção do AT apresenta comportamento linear para as variáveis pH e temperatura na faixa experimental avaliada (95% de confiança). O modelo estatístico foi gerado apenas com as variáveis significativas, sendo submetido a análise de variância para verificar a significância do modelo

Para a regressão  $F_{calc} (73,0) > F_{tab} (3,7)$ , logo os valores teóricos não estão na região onde os erros experimentais podem ser explicados pela função de Fischer (95% de confiança). Para os resíduos  $F_{calc} (1,46) < F_{tab} (3,49)$ , logo os erros experimentais e a falta de ajuste não apresenta significância estatística, indicando que a relação entre o erro experimental e a falta de ajuste não estão relacionados com 95% de confiança (SILVEIRA et al., 2015).

A normalidade dos resíduos foi verificada utilizando o teste de normalidade de ANDERSON e DARLING (1954), sendo considerados normais ( $p = 0,56 > 0,05$ ). A média dos resíduos foi verificada utilizando o teste  $t$ , que indicou que as médias dos resíduos são iguais a zero (95% de confiança).

Portanto, a regressão foi significativa, o modelo não apresenta falta de ajuste e os resíduos foram satisfatórios (95% de confiança), sendo possível gerar a superfície de resposta (FIGURA 5.22) através da equação do modelo (Equação 5.02).

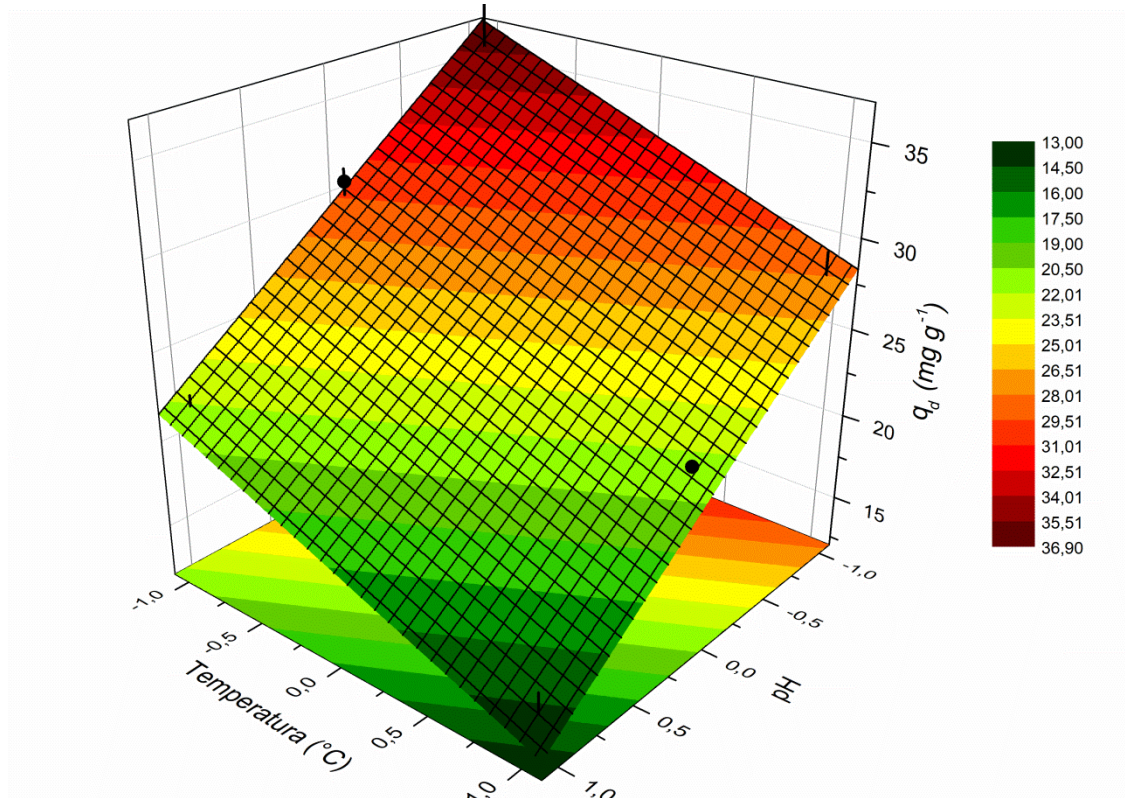
$$q_d = 24,95 - 6,54pH - 3,88T \quad (5.02)$$

As hipóteses levantadas no item 3.2.6, se apresentaram verdadeiras: o pH básico favoreceu o processo de dessorção provavelmente devido as forças eletrostáticas e; temperaturas mais elevadas também favoreceram o processo de dessorção.

No trabalho realizado por KALLEL et al. (2016a), a dessorção do corante azul de metileno em adsorvente obtido de palha de alho foi investigada nas condições ácidas (pH 2, 3 e 4, utilizando HCl), mantendo o adsorvente em contato com a solução durante 100 minutos a 150 rpm. Nestas condições, foi possível remover entre 35 (pH 2) e 68,3% (pH 4) do corante adsorvido. O mesmo grupo de trabalho avaliou a dessorção do corante *Direct Red 80* adsorvido pela palha de alho, entretanto avaliou em condições básicas (pH 8, 9, 10 e 11, utilizando NaOH), mantendo o adsorvente adsorvido em contato com a solução durante

100 minutos a 150 rpm (KALLEL et al., 2016b). Foi possível remover entre 26,93 (pH 8) e 61,23% (pH 11).

FIGURA 5.22 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A CONCENTRAÇÃO DE AY NA FASE SÓLIDA OBTIDA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE PH E TEMPERATURA UTILIZANDO UM DESIGN MISTURADO DE DOIS E TRÊS FATORES.



MALEKBALA et al. (2015) avaliaram a dessorção do Azul de metileno em adsorvente mesoporoso, avaliando diversos eluentes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, etanol, NaCl e NaOH) com concentração 0,05 N. O eluente foi mantido em contato com o adsorvente durante 24 horas à 25 °C. Os resultados indicaram que o uso do ácido clorídrico foi mais eficiente, removendo 39% do adsorvato presente na fase sólida. Em seguida, foi avaliada a concentração de HCl (entre 0,05 e 1 N), sendo possível remover 82,1% quando utilizado HCl 1 N.

RÊGO et al. (2013) avaliaram a dessorção dos corantes amaranth e tartrazina adsorvido em filmes de quitosana, utilizando como eluentes o NaCl (0,05 – 0,50 mol L<sup>-1</sup>) e o NaOH (0,05 – 0,50 mol L<sup>-1</sup>), mantendo o filme de quitosana em contato com a solução eluente por 30 minutos, agitação de 50 rpm à 25 °C. Segundo os autores, foi possível dessorver todo o corante adsorvido em 5 minutos de contato utilizando NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup>.

KYZAS et al. (2014), avaliaram a dessorção do corante remazol vermelho adsorvido em um adsorvente preparado a partir de quitosana. Neste trabalho, foram avaliados tanto a cinética quanto a isoterma de dessorção em três temperaturas (25, 45 e 65 °C). O eluente utilizado foi água deionizada a pH 10 (condições otimizadas). O uso de temperatura elevada não favoreceu o processo de dessorção, sendo a temperatura de 25 °C a que forneceu melhores resultados para a dessorção. As isotermas de adsorção levantadas neste trabalho foram praticamente idênticas nas três temperaturas avaliadas, com um pequeno aumento na capacidade do adsorvente com o aumento da temperatura. Em outras palavras, temperaturas elevadas promoveram a adsorção e temperaturas amenas promoveram a dessorção.

Nos trabalhos acima citados, o processo de dessorção foi investigado através da mudança da força eletrostática do adsorvente. Ou seja, quando foi necessário alterar a carga elétrica do adsorvente/adsorvato para promover a adsorção, foi necessário alterar a carga elétrica em sentido contrário para que o processo de dessorção ocorresse com eficiência. Este mesmo comportamento foi encontrado quando avaliada a temperatura de dessorção, estando os dados obtidos neste trabalho em concordância com a literatura.

### 5.5.3 Cinética de dessorção

A cinética de dessorção obtida na melhor condição experimental obtida no estudo do pH do eluente e temperatura de processo foi ajustada aos modelos cinéticos de dessorção propostos, e os resultados dos testes estatísticos estão apresentados na TABELA 5.22. Como pode ser observado, com exceção do modelo Ordem zero, que não apresenta forte correlação entre o tempo e a concentração na fase sólida, o ajuste de todos os modelos propostos foi considerado significativo (95% de confiança). Observa-se uma redução do valor de AICc com o aumento da ordem do modelo, sendo que a melhor representação experimental foi obtida utilizando o modelo proposto de ordem  $n$ . Comparado ao modelo de ordem  $n$ , os demais modelos apresentam virtualmente nenhuma possibilidade de serem considerados a melhor representação experimental ( $\Delta > 10$ ). O AICc penaliza modelos com maiores número de parâmetros e ainda assim selecionou o modelo proposto com três parâmetros em detrimento aos demais modelos utilizados, o que indica que a adição de um terceiro parâmetro melhorou o ajuste aos dados experimentais. A mesma tendência de escolha foi observada através dos parâmetros calculados para verificar a qualidade do ajuste (TABELA 5.23).



TABELA 5.22 – TESTES ESTATÍSTICOS E RANQUEAMENTO DO AICC DOS MODELOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSORVENTE UTILIZANDO SOLUÇÃO EM PH = 10,1 A 60 °C COMO ELUENTE (95% DE CONFIANÇA).

Modelo	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Dessorção						
Ordem zero	0	1	1	1	1	45,65
Primeira ordem	1	1	1	1	1	40,97
Segunda ordem	1	1	1	1	1	32,12
Ordem n	1	1	1	1	1	14,31

TABELA 5.23 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA VERIFICAR A QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS DE DESSORÇÃO AJUSTADOS A CINÉTICA DE DESSORÇÃO OBTIDA EM PH = 10,1 A 60 °C.

	Ordem zero	Primeira ordem	Segunda ordem	Ordem n
$\chi^2_{critical}$	2,7326			
$\chi^2_{calc}$	2,8338	1,5929	0,4915	0,0417
$t_{calc}$	$< 10^{-4}$	0,2680	0,5219	$< 10^{-4}$
$t_{critical}$	2,3060			
$EM_{abs}$	7,7765	6,4384	4,2194	1,1005
$r$	0,7843	0,8852	0,9640	0,9961
$R^2$	0,6151	0,7836	0,9293	0,9922
$R^2_{adjusted}$	0,4867	0,7115	0,9058	0,9875
$SQE$	854,76	508,36	190,30	17,35
$RMSE$	9,7454	7,5156	4,5983	1,3886
$MSE$	94,9729	56,4846	21,1440	1,9282
$Marquardt(\%)$	2,3320	1,3869	0,5192	0,0511
$HYBRID$	49,1306	24,9098	7,2005	0,7005

LEGENDA: Todos os valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

A TABELA 5.24 apresenta os valores estimados para os parâmetros de cada modelo, bem como o desvio padrão e a interação entre os parâmetros (95% de confiança). Como pode ser observado, os valores de  $q_0$  ficam mais próximos ao obtido experimentalmente ( $72,30 \text{ mg g}^{-1}$ ) na medida em que a ordem do modelo aumenta. Os parâmetros calculados não apresentaram correlação entre si. A ordem de dessorção estimada foi de 3,6.

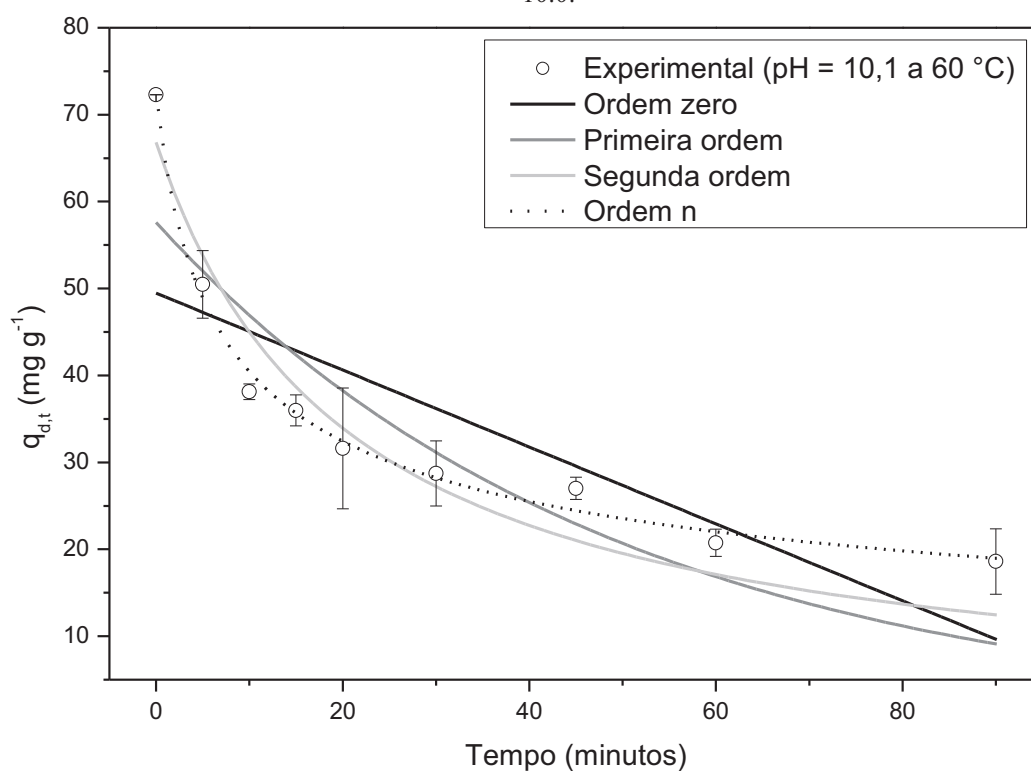
A FIGURA 5.23 apresenta os dados experimentais ajustados aos modelos avaliados. É possível observar claramente que o modelo de ordem  $n$  representou com maior precisão os dados experimentais. Também é possível observar que o equilíbrio de dessorção provavelmente foi atingido em 60 minutos de contato entre o biossorvente e a solução eluente.

TABELA 5.24 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA OS MODELOS DE CINÉTICA DE DESSORÇÃO AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS EM PH = 10,1 E 60 °C (95% DE CONFIANÇA).

Modelo	Valores	Correlação
--------	---------	------------

Ordem zero			
$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	49,47 ± 0,001	$q_0$ e $k_0$	1,07E-03
$k_0$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,44 ± 0,039		
Primeira ordem			
$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	5,60 ± 0,001	$q_0$ e $k_1$	6,99E-04
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,02 ± 0,002		
Segunda ordem			
$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	66,81 ± 0,001	$q_0$ e $k_2$	4,76E-04
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	7,24E-04 ± 7,27E-05		
Ordem n			
$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	72,42 ± 0,001	$q_0$ e $k_n$	-3,19E-05
$k_n$ (g <sup>n-1</sup> mg <sup>1-n</sup> min <sup>-1</sup> ).	1,85E-06 ± 1,71E-07	$q_0$ e $n_{order}$	1,28E-04
$n_{order}$ (adimensional)	3,62 ± 0,04	$k_n$ e $n_{order}$	-5,04E-01

FIGURA 5.23 – CINÉTICA DE DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIORREAGENTE A 60 °C E pH 10,0.



## 5.6 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO



Neste tópico são abordados os resultados obtidos relacionados ao levantamento experimental das curvas de ruptura do AT em coluna de leito fixo empacotada com o bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda. São avaliados os resultados de adsorção e dessorção, ciclos de adsorção/dessorção e modelagem dos dados experimentais. Um exemplo de como ocorre o processo de adsorção do AT no bioissorvente empacotado em leito fixo pode ser verificado através de uma filmagem do processo real realizada, que está disponível na plataforma YouTube, no seguinte endereço eletrônico: [https://youtu.be/YVZ\\_rizK1FI](https://youtu.be/YVZ_rizK1FI).

### 5.6.1 Avaliação dos dados experimentais

A adsorção do AT em leito fixo empacotado com o bioissorvente foi realizada variando parâmetros operacionais para verificar o efeito destes parâmetros nas curvas de ruptura (TABELA 5.25).

TABELA 5.25 – PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA A ADSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO RECHEADO COM O BIOSSORVENTE.

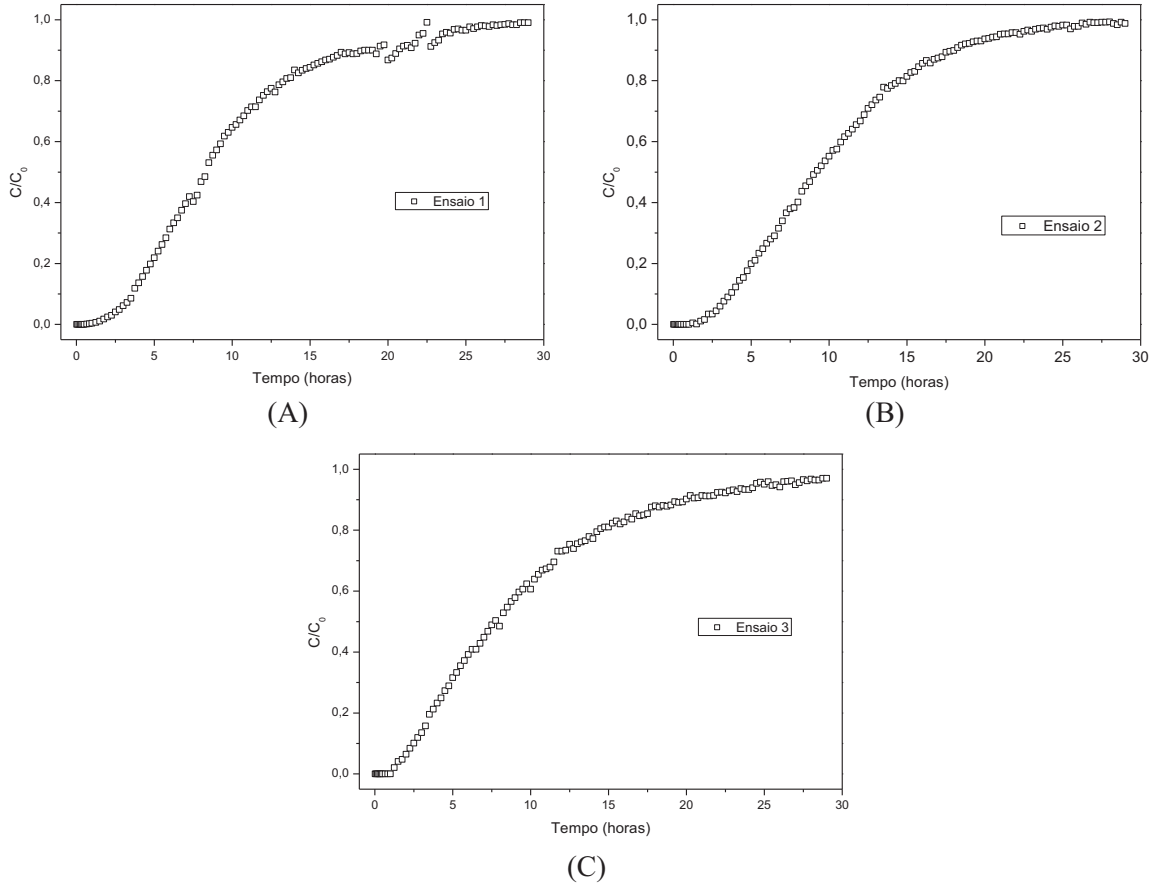
	Q (mL min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	m <sub>bioissorvente</sub> (g)	Z (mm)
Ensaio 1	5 ± 0,1	17,78 ± 0,14	1,000	55
Ensaio 2	5 ± 0,1	17,67 ± 0,10	0,998	54
Ensaio 3	5 ± 0,1	17,08 ± 0,11	0,995	51
Média	5,0 ± 0,1	17,61 ± 0,37	0,997 ± 0,02	53,3 ± 2,1
Ensaio 4	2,5 ± 0,1	17,88 ± 0,09	0,998	53,0
Ensaio 5	10,0 ± 0,1	17,88 ± 0,51	0,992	52,0
Ensaio 6	5 ± 0,1	17,87 ± 0,16	0,500	22
Ensaio 7	5 ± 0,1	17,42 ± 0,09	1,998	102
Ensaio 8	5 ± 0,1	70,70 ± 0,11	1,000	54
Ensaio 9	5 ± 0,1	4,93 ± 0,10	0,999	52

A FIGURA 5.24 apresenta as curvas de ruptura obtidas para o ponto central em triplicata, enquanto que a FIGURA 5.25 apresenta as curvas de ruptura obtidas nos demais ensaios. É possível observar que todas as curvas obtidas apresentaram o formato característico em “S” das curvas de ruptura.

Os parâmetros operacionais calculados em cada ensaio estão resumidamente apresentados na TABELA 5.26. Para facilitar a discussão, os resultados foram desmembrados em tópicos distintos para cada efeito avaliado (replicatas, efeito da vazão de alimentação; efeito da concentração inicial e; efeito da altura do leito), e são discutidos em seguida.

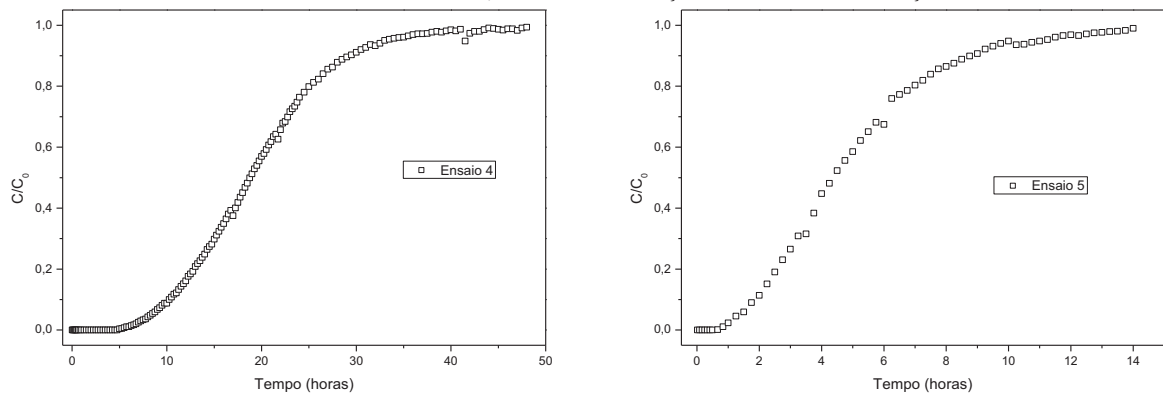
O número de Reynolds foi estimado para determinar o tipo de escoamento dentro do leito fixo. Os valores variaram entre 1,2 e 4,9, indicando escoamento laminar ( $Re < 10$ ) em todos os ensaios realizados.

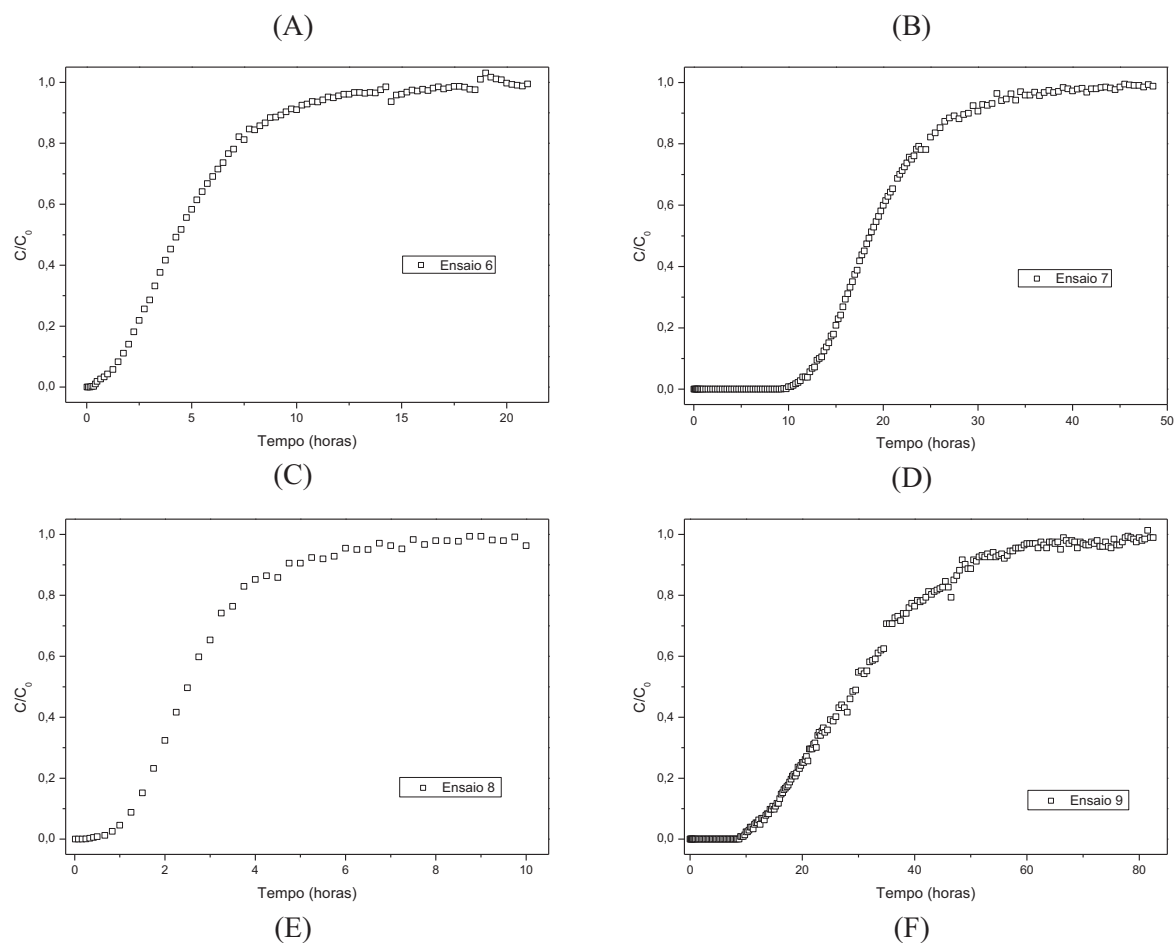
FIGURA 5.24 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA A TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL



LEGENDA: (A) ENSAIO 1; (B) ENSAIO 2; (C) ENSAIO 3.

FIGURA 5.25 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA OS EFEITOS VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO, ALTURA DO LEITO E; CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.





LEGENDA: (A) ENSAIO 4; (B) ENSAIO 5; (C) ENSAIO 6; (D) ENSAIO 7; (E) ENSAIO 8; (F) ENSAIO 9.

TABELA 5.26 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ADSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO RECHEADO COM O BIOSSORVENTE

Ensaio	$q_{\text{total}}$ (mg)	$q_{\text{leito}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	P (%)	$\Pi$ (%)	$\varepsilon$	TRV (min)	ZTM (mm)	$t_{\text{ruptura}}$ (horas)
1	51,55	51,55	0,03	74,76	0,29	0,20	52,6	2,75
2	54,95	55,06	0,04	79,64	0,36	0,25	47,9	2,75
3	49,0	49,25	0,03	71,23	0,25	0,16	47,9	1,75
Média	51,72	51,88	0,03	75,04	0,30	0,20	48,9	2,25
4	52,40	52,51	0,04	75,94	0,21	0,28	41,5	5,25
5	53,04	53,47	0,04	77,34	0,20	0,07	46,9	1,25
6	27,33	54,64	0,03	79,05	0,28	0,08	20,6	1,0
7	105,89	53,00	0,04	76,65	0,15	0,19	70,6	12,25

8	60,27	60,27	0,03	87,17	0,23	0,16	47,3	0,42
9	46,28	46,33	0,04	67,01	0,21	0,14	43,8	9,0

#### 5.6.1.1 Replicata no ponto central

Os ensaios realizados para estimar o desvio experimental no ponto central são os ensaios 1, 2 e 3 apresentados na

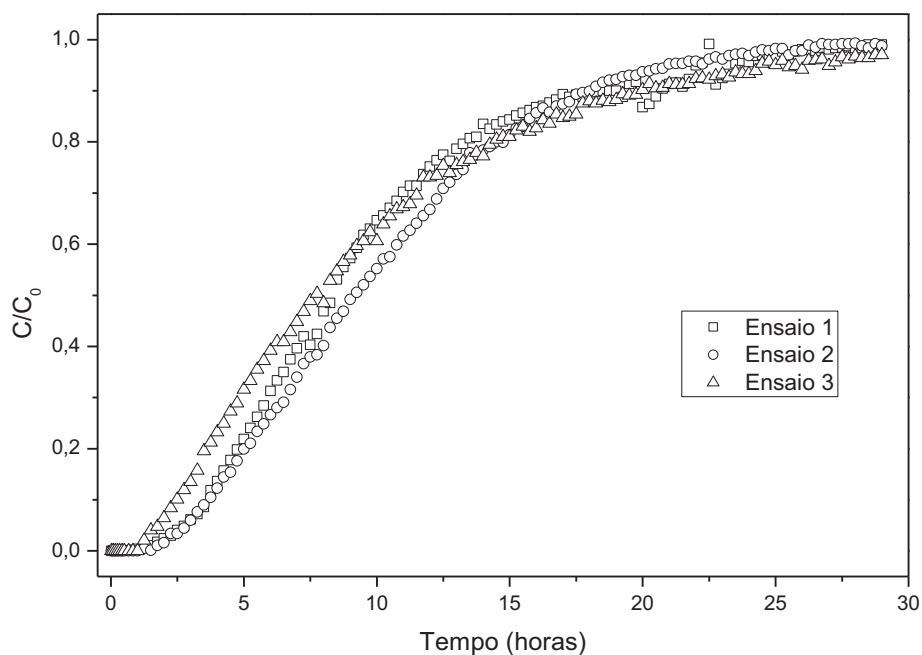
TABELA 3.3. As replicatas foram realizadas com o intuito de estimar o desvio experimental causado principalmente pelo empacotamento, formação de caminhos preferenciais e pequenas variações nos parâmetros avaliados inerentes as condições experimentais utilizadas. A TABELA 5.27 resume os parâmetros utilizados.

TABELA 5.27 – PARÂMETROS OPERACIONAIS PARA A REPLICATA NO PONTO CENTRAL.

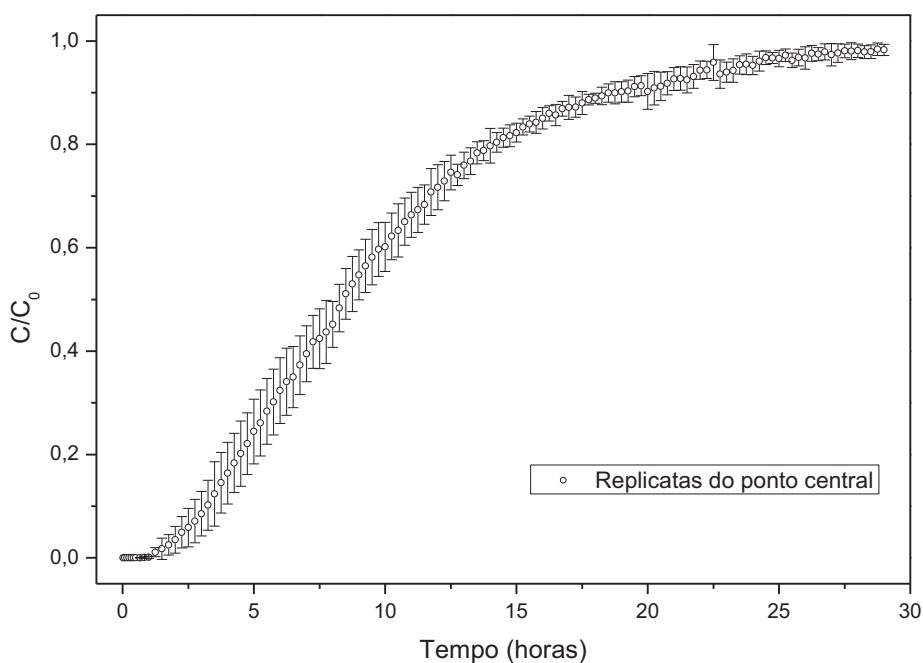
	Q (mL min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	m <sub>bioissorvente</sub> (g)	Z (mm)
Ensaio 1	5 ± 0,1	17,78 ± 0,14	1,000	55
Ensaio 2	5 ± 0,1	17,67 ± 0,10	0,998	54
Ensaio 3	5 ± 0,1	17,08 ± 0,11	0,995	51

Como pode ser observado (TABELA 5.27), os parâmetros operacionais foram próximos nos três ensaios, com exceção talvez, da altura do leito e concentração inicial para o Ensaio 3. Foi utilizada a mesma massa de bioissorvente nos três ensaios, entretanto no Ensaio 3 a altura do leito foi menor, o que indica que neste ensaio havia uma maior compactação do bioissorvente dentro do leito. As curvas de ruptura obtidas nestes ensaios estão apresentadas na FIGURA 5.26. Na FIGURA 5.26a, onde estão apresentados os resultados obtidos nos Ensaios 1, 2 e 3 separadamente, é possível observar que as três curvas possuem o formato *S* característico das curvas de ruptura, tendo comportamento similar, principalmente depois de atingir  $C/C_0 > 0,7$ . O comportamento dos ensaios 2 e 3 são mais distintos entre si, enquanto que o Ensaio 1 é próximo ao Ensaio 2 em  $C/C_0 < 0,3$  e próximo ao Ensaio 3 em  $C/C_0 > 0,5$ . Na FIGURA 5.26b, a média das replicatas é apresentada bem como o desvio padrão experimental. É possível observar que os desvios são constantes em grande faixa experimental (entre a ruptura e  $C/C_0 = 0,8$ ).

FIGURA 5.26 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO PONTO CENTRAL. ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ )



(a)



(b)

LEGENDA: (a) ENSAIOS 1, 2 E 3. (b) MÉDIA DOS ENSAIOS 1, 2 E 3.

A TABELA 5.28 apresenta os parâmetros experimentais calculados para as curvas de ruptura obtidas no ponto central. O ensaio "Média" foi calculado com a média dos valores de  $C/C_0$  obtidos nos três ensaios. Os resultados obtidos indicam a mesma tendência observada na FIGURA 5.26, sendo que o Ensaio 1 obteve valores calculados próximos a média. Em

nenhum caso a saturação completa do adsorvente foi atingida, sendo aproveitado, em média, 75% da capacidade total do bioissorvente. O tamanho da ZTM foi de aproximadamente 5 cm, sendo praticamente igual ao tamanho do leito empacotado.

TABELA 5.28 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO PONTO CENTRAL ( $m = 1\text{ g}$ ;  $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53\text{ cm}$ ).

Ensaio	$q_{\text{total}}$ (mg)	$q_{\text{leito}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	P(%)	$\Pi$ (%)	$\varepsilon$	TRV (min)	ZTM (mm)	$t_{\text{ruptura}}$ (horas)
1	51,55	51,55	0,03	74,76	0,29	0,20	52,6	2,75
2	54,95	55,06	0,04	79,64	0,36	0,25	47,9	2,75
3	49,0	49,25	0,03	71,23	0,25	0,16	47,9	1,75
Média	51,72	51,88	0,03	75,04	0,30	$0,20 \pm 0,04$	48,9	2,25

Como os resultados obtidos foram próximos, o ponto central dos efeitos avaliados (vazão de alimentação, altura do leito e concentração inicial) foi considerado como sendo o Ensaio "Média" e os desvios experimentais das curvas de ruptura são pequenos.

#### 5.6.1.2 Efeito da vazão de alimentação

Os ensaios realizados para verificar o efeito causado pelo aumento da vazão de alimentação (entre 2,5 e 10 mL min<sup>-1</sup>) são os Ensaios 4, 5 e a média dos Ensaios 1, 2 e 3, detalhados na

TABELA 3.3. Os parâmetros utilizados estão apresentados na TABELA 5.29.

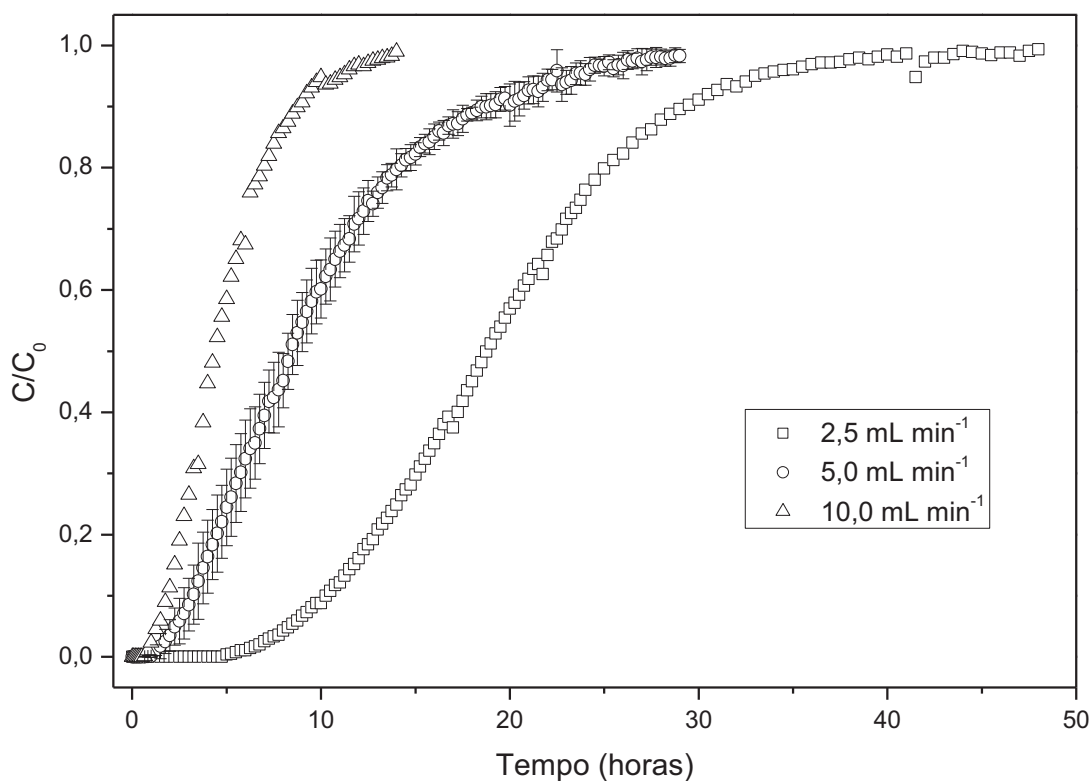
TABELA 5.29 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO (Q).

	Q (mL min <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$m_{\text{bioissorvente}}$ (g)	Z (mm)
Ensaio 4	$2,5 \pm 0,1$	$17,88 \pm 0,09$	0,998	53,0
Ensaio "Média"	$5,0 \pm 0,1$	$17,61 \pm 0,37$	$0,997 \pm 0,02$	$53,3 \pm 2,1$
Ensaio 5	$10,0 \pm 0,1$	$17,88 \pm 0,51$	0,992	52,0

A FIGURA 5.27 apresenta as curvas de ruptura obtidas em diferentes vazões de alimentação, enquanto que a TABELA 5.30 apresenta os parâmetros calculados a partir das curvas de ruptura obtidas. É possível observar que o aumento da vazão de alimentação faz com que a curva de ruptura se desloque para a esquerda, sendo possível obter curvas com o característico formato em "S" da curva de ruptura. Quanto maior a vazão de alimentação, mais rapidamente a coluna é preenchida, sendo atingidos a concentração de ruptura e o tempo de saturação em tempos mais curtos. Este comportamento tem sido amplamente obtido pela

literatura (AHMAD e HAMEED, 2010; HAN et al., 2007, 2009; ZHANG et al., 2011; ZHAO et al., 2014).

FIGURA 5.27 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1\text{g}$ ;  $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53\text{ cm}$ ).



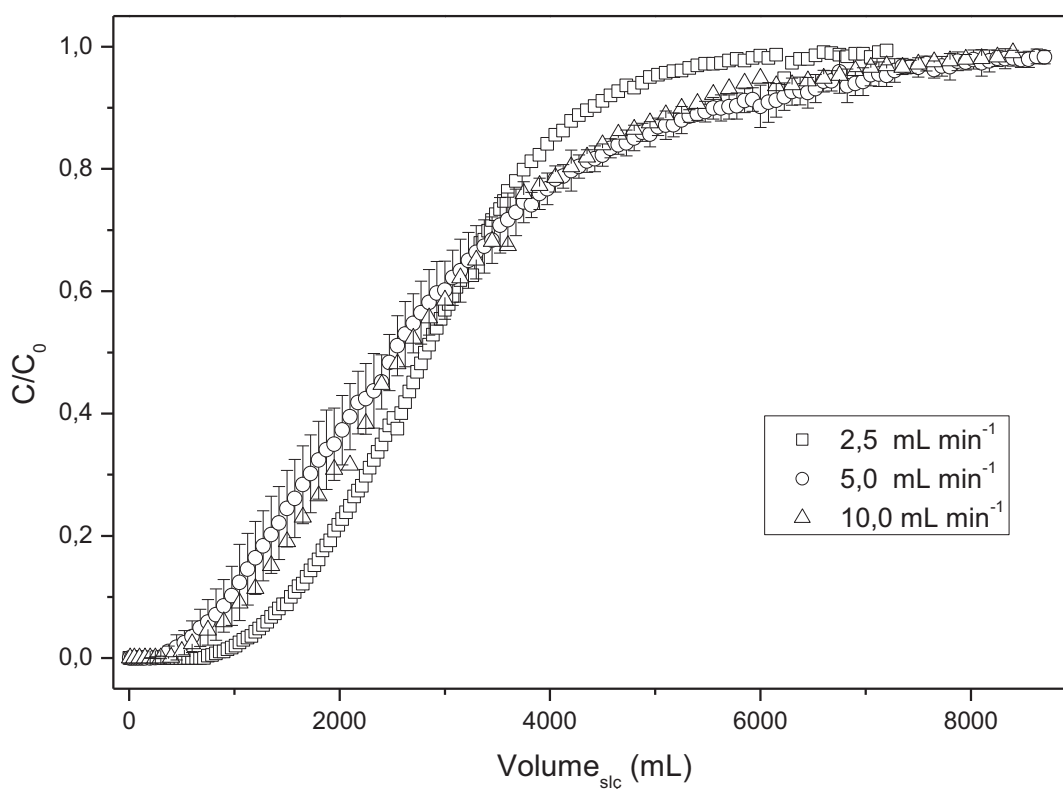
Contudo, todos os parâmetros calculados foram similares (exceção para o tempo de ruptura e a ZTM), o que indica pouca influencia da vazão de alimentação no comportamento geral da curva de ruptura (TABELA 5.30). Segundo KO, PORTER e MCKAY (2001), a quantidade total removida não deve alterar com mudanças na vazão de alimentação quando se atinge o regime estacionário ( $C/C_0 = 1$ ). Como todos os parâmetros obtidos dependem de  $q_{\text{total}}$ , é esperado que os parâmetros calculados fossem próximos, uma vez que o regime estacionário foi atingido nas três condições ( $C/C_0 = 0,99$ ).

TABELA 5.30 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1\text{g}$ ;  $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53\text{ cm}$ ).

Ensaio	$q_{\text{total}}$ (mg)	$q_{\text{leito}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	P(%)	$\Pi$ (%)	$\varepsilon$	TRV (min)	ZTM (mm)	$t_{\text{ruptura}}$ (horas)
4	52,40	52,51	0,04	75,94	0,21	0,28	41,5	5,25
Média	51,72	51,88	0,03	75,04	0,30	0,20	48,9	2,25
5	53,04	53,47	0,04	77,34	0,20	0,07	46,9	1,25

Para verificar em maiores detalhes o comportamento acima observado, foi confeccionada a FIGURA 5.28, onde a curva de ruptura está representada pelo volume de solução alimentado no leito ao invés do tempo de operação (no eixo das abscissas). Como pode ser observado, as curvas obtidas em 5 e 10 mL min<sup>-1</sup> foram iguais, estando os pontos obtidos na curva de 10 mL min<sup>-1</sup> dentro do desvio experimental do ponto central. Entretanto, a curva obtida na menor vazão teve um comportamento diferenciado, com um formato mais característico em "S". Nas vazões mais elevadas, até  $C/C_0 \sim 0,7$ , é possível observar um comportamento linear, enquanto que nesta mesma região, para a menor vazão, o comportamento é não linear (em S).

FIGURA 5.28 – CURVA DE RUPTURA OBTIDA PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO REPRESENTADA PELO VOLUME DE SOLUÇÃO ALIMENTADO NO LEITO ( $m = 1\text{g}$ ;  $Q = 2,5\text{-}10\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53\text{ cm}$ )..



Embora os parâmetros calculados tenham sido próximos nas três vazões avaliadas, a menor vazão apresentou um formato mais adequado ao tratamento de efluentes, sendo possível tratar maior volume de efluente sem que a ruptura fosse atingida. Este comportamento possivelmente ocorre devido ao tempo de contato que o adsorvato tem para ser adsorvido quando entra no leito (TRV ou TCLV). Segundo SINGH, SRIVASTAVA e



MALL (2009), o tempo de contato do leito vazio (TCLV ou TRV), que nada mais é do que o tempo necessário para que o efluente preencha a coluna vazia (KO, PORTER e MCKAY, 2000), é um parâmetro que afeta o formato da curva de ruptura e o tempo de ruptura do leito. Na menor vazão, o tempo de contato é duas vezes maior do que na vazão média e quatro vezes maior do que na maior vazão utilizada. Na menor vazão, o tempo que o adsorvato tem para "encontrar" um sítio ativo e adsorver é maior do que nas outras vazões. Além disto, os efeitos de difusão são maiores devido ao maior tempo de residência do adsorvato no leito em vazões mais lentas (ZHAO et al., 2014). Uma vez que o tempo de equilíbrio cinético é relativamente grande (15 horas), aumentar o tempo de contato em duas ou quatro vezes alterou o formato da curva de ruptura. Entretanto, o aumento de 5 para 10 mL min<sup>-1</sup> não causou alterações significativas no formato da curva de ruptura. Os resultados obtidos indicaram que utilizar 2,5 mL min<sup>-1</sup> é a condição mais indicada para a remoção do corante AT em leito empacotado com o bioissorvente, dentre as três condições avaliadas.

#### 5.6.1.3 Efeito da altura do leito (massa de adsorvente)

Os ensaios realizados para obter o efeito causado pela quantidade de massa de bioissorvente empacotado no leito, expresso pela altura do leito, são os Ensaios 6, 7 e o Ensaio "Média". Neste efeito, a massa de adsorvente em cada ensaio variou entre 0,5, 1,0 e 2,0 g, o que proporcionou uma altura de 22, 53,3 e 102 mm, respectivamente. Os parâmetros operacionais utilizados estão apresentados na TABELA 5.31.

TABELA 5.31 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO (Z).

	Q (mL min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	m <sub>bioissorvente</sub> (g)	Z (mm)
Ensaio 6	5,0 ± 0,1	17,87 ± 0,16	0,500	22
Ensaio "Média"	5,0 ± 0,1	17,61 ± 0,37	0,997 ± 0,02	53,3 ± 2,1
Ensaio 7	5,0 ± 0,1	17,42 ± 0,09	1,998	102

A FIGURA 5.29 apresenta as curvas de ruptura obtidas para o estudo do efeito da altura do leito. Como pode ser observado, a curva de ruptura se desloca para a direita com o aumento da altura do leito, sem mudança aparente no formato "S" característico. É possível observar que, todo o "S" é formado nas alturas de 53,3 e 102 mm. Na menor altura, embora tenha passado 1 hora para que a ruptura ocorresse (TABELA 5.32), é possível que a onda em S não tenha tido tempo necessário para se estabelecer corretamente, o que não foi possível observar graficamente.

FIGURA 5.29 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5 - 2\text{g}$ ;  $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 22 - 102\text{ cm}$ ).

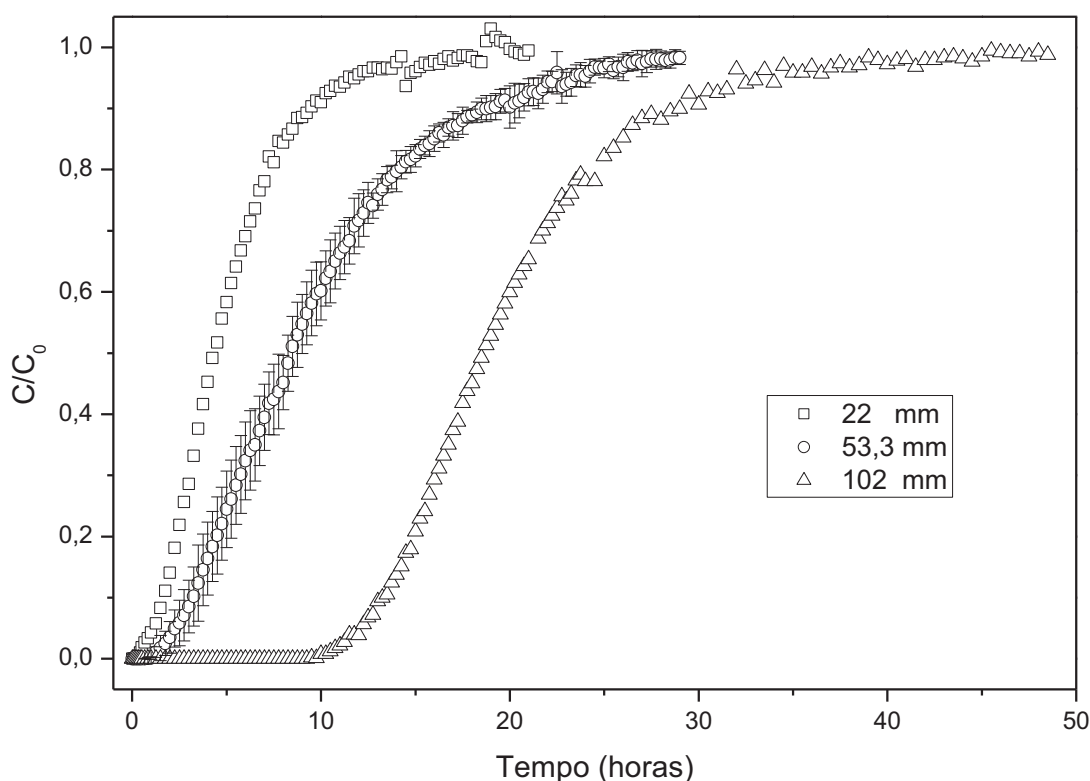


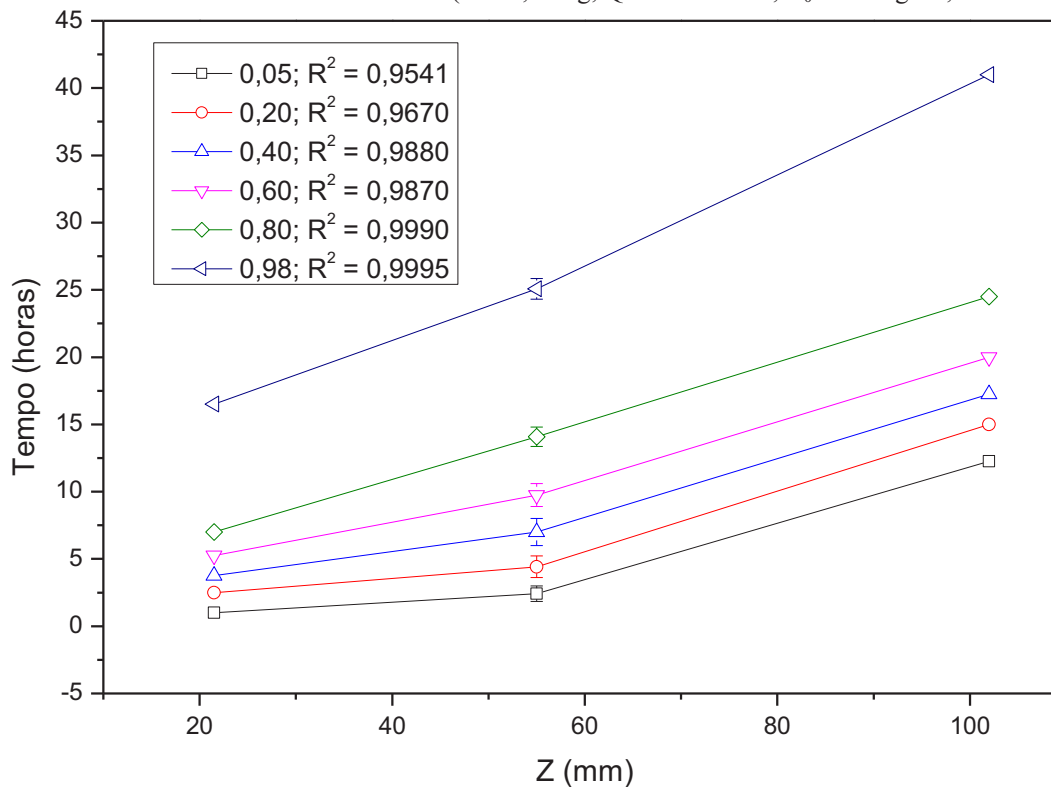
TABELA 5.32 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5 - 2\text{g}$ ;  $Q = 5\text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17\text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 22 - 102\text{ cm}$ ).

Ensaio	$q_{\text{total}}$ (mg)	$q_{\text{leito}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	P(%)	$\eta$ (%)	$\varepsilon$	TRV (mm)	ZTM (mm)	$t_{\text{ruptura}}$ (horas)
6	27,33	54,64	0,03	79,05	0,28	0,08	20,6	1,0
Média	51,72	51,88	0,03	75,04	0,30	0,20	48,9	2,25
7	105,89	53,00	0,04	76,65	0,15	0,19	70,6	12,25

A TABELA 5.32 apresenta os parâmetros calculados das curvas de ruptura em relação a altura do leito. Como esperado, o aumento da altura do leito aumentou a quantidade total de AT adsorvido no biossorvente, devido ao aumento do número de sítios ativos presentes no leito empacotado. Este aumento da quantidade removida foi proporcional ao aumento em massa de adsorvente. Ou seja, o aumento em duas vezes da massa de adsorvente (de 0,5 para 1,0 g) gerou um aumento similar na capacidade total do leito (de 27 para 52 mg), bem como o aumento em quatro vezes do adsorvente (de 0,5 para 2,0 g) provocou um aumento similar na capacidade total do leito (de 27 para 106 mg). Por isto, os demais parâmetros obtidos foram similares, com exceção do tempo de ruptura que teve um aumento mais intenso. O aumento em duas vezes da altura do leito (de 0,5 para 1,0 g) fez com que o tempo de ruptura aumentasse em 2,25 vezes (de 1,0 para 2,25 horas), enquanto que o aumento em quatro vezes da altura do leito (de 0,5 para 2,0 g) aumentou o tempo de ruptura em 12,25 vezes. Este

comportamento ocorre em diversos pontos da curva de ruptura, entretanto, tal comportamento reduz quando a curva de ruptura está próxima da exaustão (FIGURA 5.30).

FIGURA 5.30 – PONTOS DE ISO-REMOÇÃO PARA  $C/C_0$  EM 0,05, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 E 0,98 PARA DIFERENTES ALTURA DO LEITO ( $m = 0,5 - 2g$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 22 - 102 \text{ cm}$ ).



Esperava-se que o aumento do tempo para atingir um ponto da curva de ruptura qualquer ( $C/C_0$ ) fosse proporcional ao aumento na quantidade de biossorbente empacotado no leito. Entretanto, este aumento não foi linear em casos onde  $C/C_0 < 0,60$ . Na FIGURA 5.30 está apresentado o valor do coeficiente de determinação obtido através de regressão linear entre os pontos de cada altura estudada. Em  $C/C_0 < 0,60$ , os valores de  $R^2$  são baixos, logo o comportamento não é linear. Acima deste valor, os valores de  $R^2$  aumentam chegando a valor muito próximo de 1 em  $C/C_0 = 0,98$  (comportamento linear). Ou seja, este comportamento não linear ocorre somente no início da curva de ruptura e está diretamente relacionado à curva de ruptura obtida na menor altura, onde a zona de transferência de massa atinge a saída do leito antes de se formar completamente. É possível observar este comportamento através do tamanho da ZTM. Uma vez consolidado, o tamanho da ZTM não deve se alterar dentro de leito, sendo que o aumento do tamanho do leito deve apenas deslocar a curva para a direita. Entretanto, o tamanho da ZTM aumentou com o aumento da altura do leito. Tais resultados

indicam que a zona de transferência de massa ainda não foi completamente formada na menor vazão e, possivelmente, na vazão intermediária também.

Estes resultados indicam um melhor aproveitamento do bioissorvente quando o leito está empacotado com maiores quantidades do bioissorvente, com relação ao tempo de ruptura.

#### 5.6.1.4 Concentração de alimentação

Os ensaios utilizados para avaliar o efeito da concentração de AT presente na solução de alimentação são os Ensaios 7, 8 e Média. Os parâmetros operacionais estão apresentados na TABELA 5.33.

TABELA 5.33 – PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $C_0$ ).

	Q (mL min <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$m_{\text{bioissorvente}}$ (g)	Z (mm)
Ensaio 9	5,0 ± 0,1	4,93 ± 0,10	0,999	52
Ensaio "Média"	5,0 ± 0,1	17,61 ± 0,37	0,997 ± 0,02	53,3 ± 2,1
Ensaio 8	5,0 ± 0,1	70,70 ± 0,11	1,000	54

É possível observar através da FIGURA 5.31 as curvas de ruptura obtidas para o efeito da concentração inicial de AT. Observa-se que o gradiente de concentração afeta a taxa de adsorção, pois na medida em que a concentração inicial é aumentada a curva se torna mais íngreme. Por apresentar menor força motriz para que a adsorção ocorra, ocorre a formação de uma cauda (aproximação lenta de  $C/C_0$  até 1) acentuada na condição inferior utilizada, fato que ocorre em baixa intensidade na concentração de 70,70 mg L<sup>-1</sup>.

A TABELA 5.34 apresenta os parâmetros calculados para a avaliação das curvas de ruptura considerando o efeito da concentração inicial. Como esperado, devido ao aumento no gradiente de concentração, a capacidade total e do leito aumenta com o aumento da concentração inicial. Também é possível observar um aumento na porcentagem de aproveitamento do adsorvente ( $\eta$ ), chegando a 87% da capacidade obtida nas isothermas de adsorção (maior valor obtido dentre os nove Ensaios realizados). O tempo de ruptura diminui com o aumento do gradiente de concentração, o que ocorre devido a uma quantidade maior de AT ser alimentada no leito por unidade de tempo na maior concentração. Deste modo, os sítios ativos são preenchidos com maior velocidade, pois há maior disponibilidade de moléculas do adsorvato. O tamanho da ZTM foi próximo para as condições de 18 e 70 mg L<sup>-1</sup>, sendo que para a menor  $C_i$  a ZTM apresentou um menor comprimento.

FIGURA 5.31 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 5 - 70 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ).

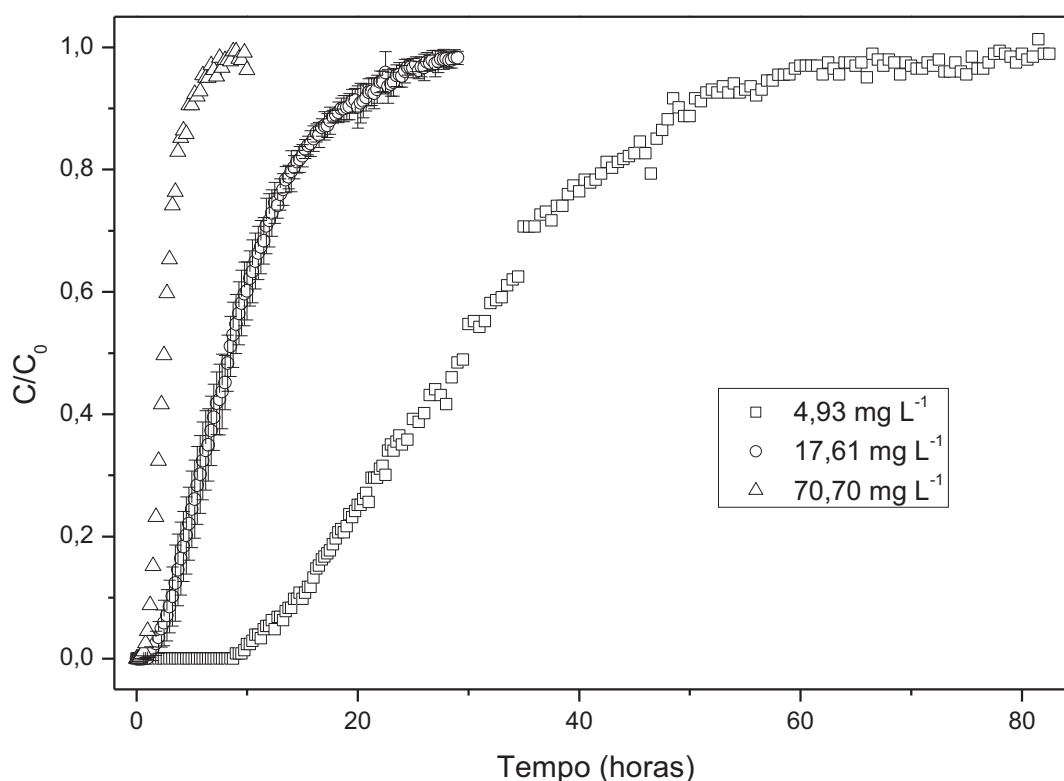
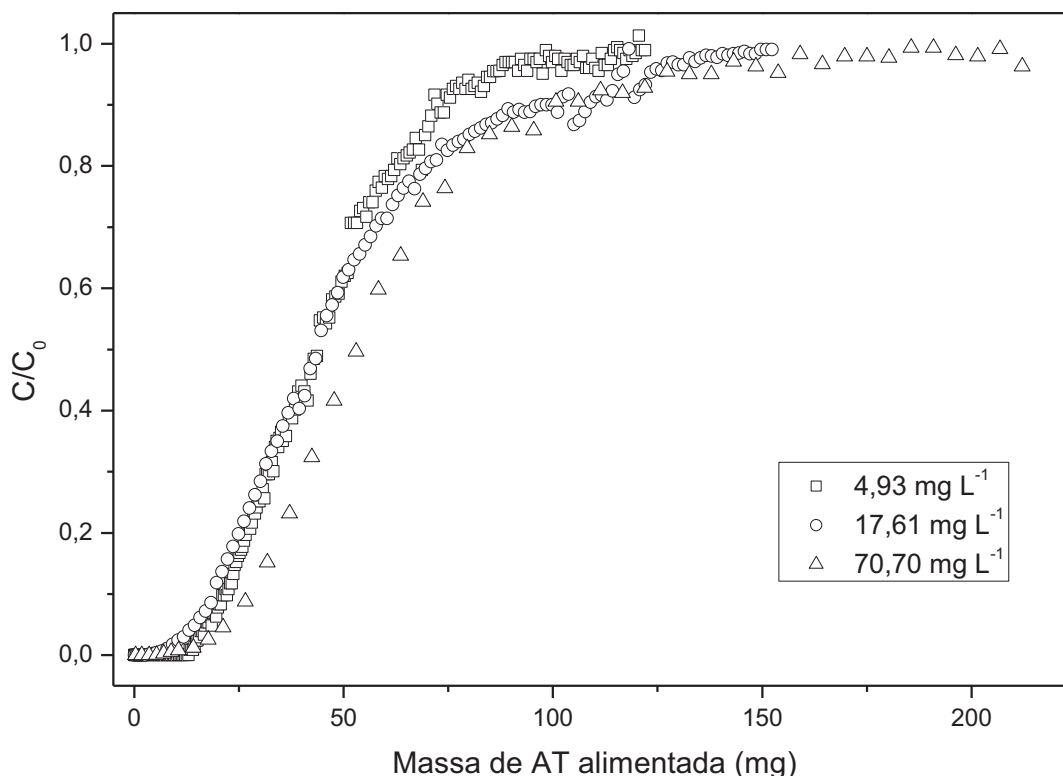


TABELA 5.34 – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS CALCULADOS A PARTIR DAS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NO ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 5 - 70 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ).

Ensaio	$q_{\text{total}}$ (mg)	$q_{\text{leito}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	P(%)	$\Pi$ (%)	$\varepsilon$	TRV (min)	ZTM (mm)	$t_{\text{ruptura}}$ (horas)
9	46,28	46,33	0,04	67,01	0,21	0,14	43,8	9,0
Média	51,72	51,88	0,03	75,04	0,30	0,20	48,9	2,25
8	60,27	60,27	0,03	87,17	0,23	0,16	47,3	0,42

Contudo, quando a curva de ruptura é avaliada com a massa de adsorvato alimentada no leito ao invés de ser avaliada no tempo, as curvas obtidas ficam próximas entre si (FIGURA 5.32). É possível observar que a ruptura ocorre em uma massa de AT alimentada similar para as três condições avaliadas. Entretanto, a exaustão do leito ocorre com maiores quantidades de AT alimentado em concentração inicial mais elevada. Ou seja, quando se observa a quantidade (em massa) de AT que foi alimentada no leito, o formato da curva de ruptura é semelhante entre os distintos gradientes de concentração avaliados neste trabalho. Contudo, na maior concentração inicial de AT, um aumento na área da curva foi observado, indicando uma maior remoção nesta condição experimental.

FIGURA 5.32 – CURVA DE RUPTURA OBTIDA PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO REPRESENTADA PELA MASSA DE AT ALIMENTADA NO LEITO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $C_0 = 5 - 70 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ).



### 5.6.2 Modelagem leito fixo

Os resultados da avaliação estatística, bem como o valor de AICc para os modelos ajustados aos dados experimentais, estão apresentados nas TABELAS 5.36 e 5.37. Dentre os modelos ajustados em toda faixa experimental, apenas o modelo de Yan foi considerado significativo apenas nos Ensaios 3 e 8. Os modelos utilizados apresentaram problemas relacionados aos resíduos, não apresentando comportamento normal e média igual a zero (95% de confiança). Este resultado possivelmente está relacionado a adimensionalização da concentração, o que altera a escala real das condições experimentais, pois todos os parâmetros utilizados para verificar a qualidade do ajuste foram adequados (TABELA 5.37, 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42). Outra possibilidade para este comportamento é a simetria das curvas de ruptura.

TABELA 5.35 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO PELO AICC DOS MODELOS ANALÍTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE RUPTURA EM DIVERSAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS (95% DE CONFIANÇA).

Teste 1   Teste 2   Teste 3   Teste 4   Teste 5   AICc   Teste 1   Teste 2   Teste 3   Teste 4   Teste 5   AICc																													
Ensaio 1										Ensaio 4																			
Ensaio 1										Ensaio 3																			
Bohart-Adams	1	0	1	1	1	1	-670,5	1	0	1	1	1	1	-277,4	1	0	0	1	1	-1016,6									
Thomas*	1	0	1	1	1	1	-670,5	1	0	1	1	1	1	-277,4	1	0	0	1	1	-1016,6									
Yoon e Nelson	1	0	1	1	1	1	-670,5	1	0	1	1	1	1	-277,4	1	0	0	1	1	-1016,6									
Yan	1	1	0	1	1	1	-909,1	1	1	1	1	1	1	-381,3	1	0	0	1	1	-997,2									
Clark	1	0	0	1	1	1	-572,4	1	0	1	0	1	1	-236,3	1	0	0	1	1	-776,5									
Wolborska	1	1	1	1	1	1	-115,8	1	1	1	1	1	1	-92,1	1	1	1	1	1	-183,5									
Ensaio 2										Média										Ensaio 5									
Bohart-Adams	1	0	0	1	1	1	-795,3	1	0	0	1	1	1	-740,7	1	0	0	1	1	-372,2									
Thomas*	1	0	0	1	1	1	-795,3	1	0	0	1	1	1	-740,7	1	0	0	1	1	-372,2									
Yoon e Nelson	1	0	0	1	1	1	-795,3	1	0	0	1	1	1	-740,7	1	0	0	1	1	-372,2									
Yan	1	0	0	1	1	1	-831,2	1	0	1	1	1	1	-963,4	1	0	0	1	1	-449,6									
Clark	1	0	1	1	1	1	-641,2	1	0	0	1	1	1	-617,0	1	0	1	1	1	-304,3									
Wolborska	1	1	1	1	1	1	-80,8	1	1	1	1	1	1	-93,7	1	1	1	1	1	-44,7									

TABELA 5.36 – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA E RANQUEAMENTO PELO AICC DOS MODELOS ANALÍTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DE RUPTURA EM DIVERSAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS (95% DE CONFIANÇA).

Teste 1		Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	AICc
Ensaio 8												
Bohart-Adams	1	0	0	1	1	-493,5	1	0	1	1	1	-270,8
Thomas*	1	0	0	1	1	-493,5	1	0	1	1	1	-270,8
Yoon e Nelson	1	0	0	1	1	-493,5	1	0	1	1	1	-270,8
Yan	1	0	0	1	1	-632,9	1	1	1	1	1	-378,0
Clark	1	0	0	1	1	-413,1	1	0	1	0	1	-230,1
Wolborska	1	1	1	1	1	-78,6	1	1	1	1	1	-91,2
Ensaio 9												
Bohart-Adams	1	0	0	1	1	-718,8	1	0	1	1	1	-1252,8
Thomas*	1	0	0	1	1	-718,8	1	0	1	1	1	-1252,8
Yoon e Nelson	1	0	0	1	1	-718,8	1	0	1	1	1	-1252,8
Yan	1	0	1	1	1	-894,1	1	0	0	1	1	-1366,5
Clark	1	0	0	0	1	-597,1	1	0	0	1	1	-1032,9
Wolborska	1	1	1	1	1	-126,2	1	1	1	1	1	-125,5



TABELA 5.37 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 1 E 2.

	Ensaio 1						Ensaio 2			
	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*
$\chi^2_{critical}$	85,90	85,90	85,90	85,90	85,90	86,79	86,79	86,79	86,79	86,79
$\chi^2_{calc}$	0,0055	0,0023	0,0004	0,0023	0,0023	0,0025	0,0004	0,0006	0,0004	0,0004
$t_{critical}$	6,53	6,12	1,08	6,12	6,12	5,1107	4,5191	4,9201	4,5191	4,5190
$t_{calc}$	1,9820	1,9820	1,9820	1,9820	1,9820	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
$EM_{abs}$	0,0631	0,0395	0,0111	0,0395	0,0395	0,0455	0,0210	0,0208	0,0210	0,0210
$r$	0,9830	0,9927	0,9989	0,9927	0,9927	0,9887	0,9971	0,9979	0,9971	0,9971
$R^2$	0,9662	0,9854	0,9978	0,9854	0,9854	0,9776	0,9942	0,9959	0,9942	0,9942
$R^2_{adjusted}$	0,9656	0,9852	0,9977	0,9852	0,9852	0,9771	0,9941	0,9958	0,9941	0,9941
$SQE$	0,5827	0,2389	0,0273	0,2389	0,2389	0,3317	0,0828	0,0599	0,0828	0,0828
$RMSE$	0,0728	0,0466	0,0158	0,0466	0,0466	0,0547	0,0273	0,0232	0,0273	0,0273
$MSE$	0,0053	0,0022	0,0002	0,0022	0,0022	0,0030	0,0007	0,0005	0,0007	0,0007
$Marquardt(\%)$	0,4339	0,2643	0,0254	0,2643	0,2643	0,2436	0,1024	0,1251	0,1024	0,1024
$HYBRID$	0,0050	0,0021	0,0003	0,0021	0,0021	0,0021	0,0004	0,0006	0,0004	0,0004

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

TABELA 5.38 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 3 E MÉDIA.

	Ensaio 3					Ensaio "Média"				
	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*
$\chi^2_{critical}$	28,14	28,14	28,14	28,14	28,14	90,35	90,35	90,35	90,35	90,35
$\chi^2_{calc}$	0,0039	0,0016	0,0002	0,0016	0,0016	0,0042	0,0013	0,0003	0,0013	0,0013
$t_{critical}$	4,9368	5,4668	1,4676	5,4665	5,4666	5,8884	5,5969	4,3866	5,5957	5,5942
$t_{calc}$	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
$EM_{abs}$	0,0532	0,0338	0,0083	0,0338	0,0338	0,0584	0,0335	0,0123	0,0335	0,0335
$r$	0,9916	0,9970	0,9996	0,9970	0,9970	0,9832	0,9941	0,9991	0,9941	0,9941
$R^2$	0,9834	0,9941	0,9992	0,9941	0,9941	0,9666	0,9882	0,9982	0,9882	0,9882
$R^2_{adjusted}$	0,9825	0,9938	0,9991	0,9938	0,9938	0,9660	0,9880	0,9981	0,9880	0,9880
$SQE$	0,1604	0,0617	0,0055	0,0617	0,0617	0,5193	0,1771	0,0255	0,1771	0,1771
$RMSE$	0,0611	0,0379	0,0113	0,0379	0,0379	0,0672	0,0392	0,0149	0,0392	0,0392
$MSE$	0,0037	0,0014	0,0001	0,0014	0,0014	0,0045	0,0015	0,0002	0,0015	0,0015
$Marquardt(\%)$	0,6441	0,4408	0,0615	0,4408	0,4408	0,3453	0,1925	0,0708	0,1925	0,1924
$HYBRID$	0,0094	0,0038	0,0004	0,0038	0,0038	0,0035	0,0011	0,0002	0,0011	0,0011

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

TABELA 5.39 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 4 E 5.

	Ensaio 4					Ensaio 5				
	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*
$\chi^2_{critical}$	99,28	99,28	99,28	99,28	99,28	38,12	38,12	38,12	38,12	38,12
$\chi^2_{calc}$	0,0022	0,0002	0,0004	0,0002	0,0002	0,0034	0,0009	0,0003	0,0009	0,0009
$t_{critical}$	5,7976	6,0220	5,0886	6,0221	6,0223	4,1480	4,0807	3,0504	4,0806	4,0806
$t_{calc}$	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$EM_{abs}$	0,0381	0,0142	0,0161	0,0142	0,0142	0,0527	0,0287	0,0135	0,0287	0,0287
$r$	0,9942	0,9992	0,9989	0,9992	0,9992	0,9874	0,9963	0,9990	0,9963	0,9963
$R^2$	0,9884	0,9983	0,9979	0,9983	0,9983	0,9750	0,9926	0,9980	0,9926	0,9926
$R^2_{adjusted}$	0,9882	0,9983	0,9979	0,9983	0,9983	0,9740	0,9923	0,9979	0,9923	0,9923
$SQE$	0,2426	0,0356	0,0415	0,0356	0,0356	0,2020	0,0587	0,0144	0,0587	0,0587
$RMSE$	0,0441	0,0169	0,0182	0,0169	0,0169	0,0606	0,0327	0,0162	0,0327	0,0327
$MSE$	0,0019	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0037	0,0011	0,0003	0,0011	0,0011
$Marquardt(\%)$	0,2247	0,0868	0,0946	0,0868	0,0868	0,3453	0,1925	0,0708	0,1925	0,1924
$HYBRID$	0,0017	0,0002	0,0004	0,0002	0,0002	0,0035	0,0011	0,0002	0,0011	0,0011

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

TABELA 5.40 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 6 E 7.

	Ensaio 6					Ensaio 7				
	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*
$\chi^2_{critical}$	55,19	55,19	55,19	55,19	55,19	83,24	83,24	83,24	83,24	83,24
$\chi^2_{calc}$	0,0034	0,0011	0,0002	0,0011	0,0011	0,0037	0,0012	0,0002	0,0012	0,0012
$t_{critical}$	5,3541	5,8016	3,7562	5,8016	5,8016	5,5466	6,3388	5,5444	6,3391	6,3391
$t_{calc}$	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
$EM_{abs}$	0,0540	0,0319	0,0123	0,0319	0,0319	0,0520	0,0302	0,0129	0,0302	0,0302
$r$	0,9880	0,9961	0,9993	0,9961	0,9961	0,9889	0,9967	0,9993	0,9967	0,9967
$R^2$	0,9762	0,9922	0,9985	0,9922	0,9922	0,9779	0,9934	0,9986	0,9934	0,9934
$R^2_{adjusted}$	0,9756	0,9920	0,9985	0,9920	0,9920	0,9775	0,9932	0,9986	0,9932	0,9932
$SQE$	0,2879	0,0986	0,0154	0,0986	0,0986	0,3885	0,1246	0,0242	0,1246	0,1246
$RMSE$	0,0620	0,0363	0,0143	0,0363	0,0363	0,0603	0,0341	0,0150	0,0341	0,0341
$MSE$	0,0038	0,0013	0,0002	0,0013	0,0013	0,0036	0,0012	0,0002	0,0012	0,0012
$Marquardt(\%)$	0,4175	0,2665	0,0682	0,2665	0,2665	0,3134	0,2109	0,0746	0,2109	0,2109
$HYBRID$	0,0045	0,0015	0,0003	0,0015	0,0015	0,0034	0,0011	0,0002	0,0011	0,0011

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

TABELA 5.41 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS ANALÍTICOS DE LEITO FIXO AJUSTADOS AOS ENSAIOS 8 E 9.

	Ensaio 8						Ensaio 9					
	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*	Clark	Bohart-Adams	Yan	Yoon e Nelson	Thomas*		
$\chi^2_{critical}$	27,33	27,33	27,33	27,33	27,33	147,23	147,23	147,23	147,23	147,23		
$\chi^2_{calc}$	0,0040	0,0016	0,0002	0,0016	0,0016	0,0029	0,0007	0,0006	0,0007	0,0007		
$t_{critical}$	4,8197	5,2838	1,2152	5,2836	5,2836	6,6025	5,8435	3,7524	5,8435	5,8436		
$t_{calc}$	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97		
$EM_{abs}$	0,0535	0,0337	0,0078	0,0337	0,0337	0,0466	0,0239	0,0172	0,0239	0,0239		
$r$	0,9915	0,9970	0,9996	0,9970	0,9970	0,9908	0,9972	0,9984	0,9972	0,9972		
$R^2$	0,9831	0,9940	0,9993	0,9940	0,9940	0,9816	0,9944	0,9967	0,9944	0,9944		
$R^2_{adjusted}$	0,9823	0,9937	0,9992	0,9937	0,9937	0,9814	0,9943	0,9967	0,9943	0,9943		
$SQE$	0,1591	0,0603	0,0047	0,0603	0,0603	0,5251	0,1527	0,0806	0,1527	0,1527		
$RMSE$	0,0615	0,0379	0,0106	0,0379	0,0379	0,0543	0,0293	0,0213	0,0293	0,0293		
$MSE$	0,0038	0,0014	0,0001	0,0014	0,0014	0,0030	0,0009	0,0005	0,0009	0,0009		
$Marquardt(\%)$	0,6536	0,4401	0,0503	0,4401	0,4401	0,2172	0,1038	0,0709	0,1038	0,1038		
$HYBRID$	0,0098	0,0039	0,0004	0,0039	0,0039	0,0016	0,0004	0,0003	0,0004	0,0004		

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

TABELA 5.42 – QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELO DE WOLBORSKA EM TODOS OS ENSAIOS DE RUPTURA LIMITADOS ATÉ  $C/C_0 \sim 0,05$ .

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio Media	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
$\chi^2_{critical}$	3,33	2,17	2,17	2,73	6,57	0,71	2,17	4,57	1,64	4,57
$\chi^2_{calc}$	0,0002	0,0004	0,0001	0,0004	0,0001	0,0008	0,0006	0,0007	0,0000	0,0006
$t_{critical}$	0,70	0,3264	0,8546	0,6881	0,5697	0,3068	0,3606	0,4082	0,4578	0,1904
$t_{calc}$	2,26	2,36	2,36	2,31	2,14	2,78	2,36	2,20	2,45	2,20
$EM_{abs}$	0,0023	0,0033	0,0021	0,0038	0,0015	0,0056	0,0051	0,0033	0,0009	0,0038
$r$	0,9900	0,9711	0,9969	0,9815	0,9932	0,9601	0,9580	0,9689	0,9977	0,9549
$R^2$	0,9800	0,9430	0,9938	0,9633	0,9864	0,9218	0,9177	0,9388	0,9955	0,9118
$R^2_{adjusted}$	0,9743	0,9203	0,9913	0,9511	0,9841	0,8436	0,8848	0,9252	0,9932	0,8922
$SQE$	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000	0,0002
$RMSE$	0,0024	0,0047	0,0024	0,0042	0,0019	0,0063	0,0054	0,0043	0,0010	0,0045
$MSE$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
$Marquardt(\%)$	0,3490	0,8884	0,1797	0,7438	0,1224	1,8228	1,3095	0,7255	0,1125	0,6391
$HYBRID$	0,0023	0,0076	0,0020	0,0054	0,0007	0,0271	0,0083	0,0065	0,0004	0,0058

NOTA: Valores críticos foram obtidos com  $\alpha = 5\%$ .

Utilizando o AICc, o modelo de Yan foi considerado como a melhor representação experimental em todos os casos, com exceção do Ensaio 4, onde o modelo de Bohart-Adams foi considerado como o melhor. O modelo de Clark não conseguiu prever bem os dados experimentais, o que foi um resultado inesperado, uma vez que este modelo foi desenvolvido utilizando a isoterma de Freundlich, que foi a isoterma que melhor representou os dados experimentais obtidos em batelada. Os valores obtidos para os modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson e Thomas\* foram idênticos, pois as equações são matematicamente análogas.

As TABELAS 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 e 5.48 apresentam os parâmetros calculados para verificar a qualidade do ajuste. Os valores calculados para os modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson e Thomas\* foram idênticos, o que confirma a igualdade das equações.

O modelo de Wolborska foi utilizado para prever a faixa inicial da curva de ruptura. Este modelo foi considerado estatisticamente adequado (95% de confiança) para prever a faixa entre  $10^{-5}$  e 0,05 experimental em todas as condições experimentais avaliadas.

As TABELAS 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 e 5.48 apresentam os valores estimados para os parâmetros dos modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson e Thomas\*, os desvios de cada parâmetro e a diferença absoluta em os parâmetros de cada modelo. Os valores calculados para os modelos de Thomas\* e Yoon e Nelson foram idênticos. O modelo de Bohart-Adams apresentou valores relativamente próximos para os parâmetros ligados a capacidade de adsorção, enquanto que os parâmetros correlacionados a transferência de massa foram idênticos aos calculados pelos modelos de Thomas\* e Yoon e Nelson. Embora matematicamente análogos, estes três modelos não apresentaram valores calculados iguais entre si devido ao modelo de Bohart-Adams não ter a simplificação  $\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BAN_0Z}}{u}\right) \gg 1$ , o que provocou estas diferenças. Uma outra possibilidade é a uso da altura ao invés da massa de adsorvente, que é um parâmetro experimental de menor precisão de medida. Entretanto, ao considerar o desvio do parâmetro todos os valores estimados para o parâmetros são iguais entre si (95% de confiança).

Em todos os casos, os parâmetros diretamente calculados em cada modelo não apresentaram correlação entre si, o que reflete nos valores do coeficiente de transferência ter sido iguais nos três modelos, enquanto que os parâmetros de capacidade foram distintos. Neste sentido, a simplificação  $\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BAN_0Z}}{u}\right) \gg 1$  tem um maior impacto na estimação da capacidade do leito do que nos parâmetros de transferência.

TABELA 5.43 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS\*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 1 E 2.

	Bohart-Adams	Yoon e Nelson	Thomas*	B-A/Y-N	B-A/T	Y-N/T
Ensaio 1						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	13,06 ± 0,32	12,79 ± 0,31	12,79 ± 0,31	2,63E-01 ± 1,25E-02	2,63E-01 ± 1,25E-02	5,16E-07 ± 6,62E-09
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,01E-01 ± 2,17E-02	3,01E-01 ± 2,17E-02	3,01E-01 ± 2,17E-02	4,95E-08 ± 6,75E-09	1,23E-09 ± 2,59E-09	5,07E-08 ± 9,34E-09
Interação entre parâmetros	-0,51	-0,33	-0,33	-1,88E-01	1,88E-01	5,23E-09
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	47,73 ± 1,18	46,77 ± 1,14	46,77 ± 1,14	9,60E-01 ± 4,58E-02	9,60E-01 ± 4,58E-02	1,89E-06 ± 2,42E-08
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	47,73 ± 1,18	46,77 ± 1,14	46,77 ± 1,14	9,60E-01 ± 4,58E-02	9,60E-01 ± 4,58E-02	1,89E-06 ± 2,42E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	5,34E-03 ± 3,84E-04	5,34E-03 ± 3,84E-04	5,34E-03 ± 3,84E-04	8,76E-10 ± 1,20E-10	2,18E-11 ± 4,59E-11	8,98E-10 ± 1,65E-10
$\tau$ (min)	539,37 ± 13,35	528,53 ± 12,84	528,53 ± 12,84	1,08E+01 ± 5,17E-01	1,08E+01 ± 5,17E-01	2,13E-05 ± 2,74E-07
Ensaio 2						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	14,74 ± 0,19	14,47 ± 0,19	14,47 ± 0,19	2,71E-01 ± 8,54E-04	2,71E-01 ± 8,54E-04	7,72E-07 ± 4,43E-09
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,83E-01 ± 1,00E-02	2,83E-01 ± 1,00E-02	2,83E-01 ± 1,00E-02	3,90E-08 ± 2,53E-09	9,21E-11 ± 8,77E-10	3,89E-08 ± 3,41E-09
Interação entre parâmetros	-0,34	-0,15	-0,15	1,88E-01	1,88E-01	2,48E-07
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	52,05 ± 0,66	51,09 ± 0,66	51,09 ± 0,66	9,56E-01 ± 3,01E-03	9,56E-01 ± 3,01E-03	2,72E-06 ± 1,56E-08
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	51,94 ± 0,66	50,99 ± 0,66	50,99 ± 0,66	9,54E-01 ± 3,01E-03	9,54E-01 ± 3,01E-03	2,72E-06 ± 1,56E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	5,01E-03 ± 1,77E-04	5,01E-03 ± 1,77E-04	5,01E-03 ± 1,77E-04	6,89E-10 ± 4,47E-11	1,63E-12 ± 1,55E-11	6,87E-10 ± 6,02E-11
$\tau$ (min)	587,90 ± 7,43	577,11 ± 7,47	577,11 ± 7,47	1,08E+01 ± 3,40E-02	1,08E+01 ± 3,40E-02	3,08E-05 ± 1,76E-07

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

B-A/Y-N é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson.

B-A/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Thomas\*.

Y-N/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Yoon e Nelson e Thomas\*.



TABELA 5.44 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS\*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 3 E MÉDIA.

	Bohart-Adams	Yoon e Nelson	Thomas*	B-A/Y-N	B-A/T	Y-N/T
Ensaio 3						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	15,39 ± 0,51	15,28 ± 0,50	15,28 ± 0,50	1,07E-01 ± 9,90E-03	1,07E-01 ± 9,90E-03	2,50E-06 ± 1,65E-07
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,33E-01 ± 3,65E-02	3,33E-01 ± 3,65E-02	3,33E-01 ± 3,65E-02	1,86E-07 ± 7,56E-08	3,35E-10 ± 5,33E-09	1,87E-07 ± 7,03E-08
Interação entre parâmetros	-0,46	-0,37	-0,37	9,00E-02	9,00E-02	7,27E-07
$q_{\text{teito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	55,24 ± 1,82	54,86 ± 1,79	54,86 ± 1,79	3,85E-01 ± 3,55E-02	3,85E-01 ± 3,55E-02	8,97E-06 ± 5,93E-07
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	55,24 ± 1,82	54,86 ± 1,79	54,86 ± 1,79	3,85E-01 ± 3,55E-02	3,85E-01 ± 3,55E-02	8,97E-06 ± 5,93E-07
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	2,33E-02 ± 2,56E-03	2,33E-02 ± 2,56E-03	2,33E-02 ± 2,56E-03	1,31E-08 ± 5,30E-09	2,35E-11 ± 3,74E-10	1,31E-08 ± 4,93E-09
$\tau$ (min)	157,67 ± 5,21	156,57 ± 5,11	156,57 ± 5,11	1,10E+00 ± 1,01E-01	1,10E+00 ± 1,01E-01	2,56E-05 ± 1,69E-06
Ensaio Média						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	13,74 ± 0,28	13,36 ± 0,27	13,36 ± 0,27	3,80E-01 ± 5,52E-03	3,80E-01 ± 5,52E-03	7,35E07 ± 1,04E-08
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,72E-01 ± 1,45E-02	2,72E-01 ± 1,45E-02	2,72E-01 ± 1,45E-02	3,04E-08 ± 5,95E-09	5,21E-10 ± 1,83E-09	3,09E-08 ± 4,12E-09
Interação entre parâmetros	-0,46	-0,23	-0,23	2,35E-01	2,35E-01	2,45E-07
$q_{\text{teito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	48,84 ± 0,99	47,49 ± 0,97	47,49 ± 0,97	1,35E+00 ± 1,96E-02	1,35E+00 ± 1,96E-02	2,61E-06 ± 3,71E-08
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	48,70 ± 0,98	47,35 ± 0,96	47,35 ± 0,96	1,35E+00 ± 1,96E-02	1,35E+00 ± 1,96E-02	2,60E-06 ± 3,70E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	4,76E-03 ± 2,54E-04	4,76E-03 ± 2,54E-04	4,76E-03 ± 2,54E-04	5,32E-10 ± 1,04E-10	9,13E-12 ± 3,20E-11	5,41E-10 ± 7,22E-11
$\tau$ (min)	556,22 ± 11,23	540,83 ± 11,00	540,83 ± 11,00	1,54E+01 ± 2,23E-01	1,54E+01 ± 2,23E-01	2,97E-05 ± 4,23E-07

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

B-A/Y-N é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson.

B-A/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Thomas\*.

Y-N/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Yoon e Nelson e Thomas\*.

TABELA 5.45 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS\*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 4 E 5.

	Bohart-Adams	Yoon e Nelson	Thomas*	B-A/Y-N	B-A/T	Y-N/T
Ensaio 4						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	14,50 ± 0,07	14,46 ± 0,07	14,46 ± 0,07	3,90E-02 ± 1,80E-04	3,90E-02 ± 1,80E-04	1,36E-07 ± 4,57E-10
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,17E-01 ± 4,35E-03	2,17E-01 ± 4,35E-03	2,17E-01 ± 4,35E-03	2,51E-08 ± 1,41E-09	9,36E-11 ± 5,95E-11	2,50E-08 ± 1,35E-09
Interação entre parâmetros	-0,27	-0,21	-0,21	5,77E-02	5,77E-02	6,94E-08
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	51,19 ± 0,24	51,05 ± 0,24	51,05 ± 0,24	1,38E-01 ± 6,35E-04	1,38E-01 ± 6,35E-04	4,80E-07 ± 1,61E-09
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	51,08 ± 0,24	50,95 ± 0,24	50,95 ± 0,24	1,37E-01 ± 6,34E-04	1,37E-01 ± 6,34E-04	4,79E-07 ± 1,61E-09
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	3,88E-03 ± 7,77E-05	3,88E-03 ± 7,77E-05	3,88E-03 ± 7,77E-05	4,48E-10 ± 2,53E-11	1,67E-12 ± 1,06E-12	4,47E-10 ± 2,42E-11
$\tau$ (min)	1142,80 ± 5,47	1139,73 ± 5,45	1139,73 ± 5,45	3,07E+00 ± 1,42E-02	3,07E+00 ± 1,42E-02	1,07E-05 ± 3,60E-08
Ensaio 5						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	14,67 ± 0,32	14,43 ± 0,32	14,43 ± 0,32	2,41E-01 ± 2,08E-03	2,41E-01 ± 2,08E-03	1,56E-06 ± 2,49E-08
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,96E-01 ± 3,83E-02	5,96E-01 ± 3,83E-02	5,96E-01 ± 3,83E-02	1,67E-07 ± 3,01E-08	1,05E-10 ± 2,12E-09	1,67E-07 ± 2,80E-08
Interação entre parâmetros	-0,38	-0,20	-0,20	1,75E-01	1,75E-01	5,02E-07
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	51,13 ± 1,13	50,29 ± 1,12	50,29 ± 1,12	8,41E-01 ± 7,26E-03	8,41E-01 ± 7,26E-03	5,42E-06 ± 8,67E-08
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	50,73 ± 1,12	49,89 ± 1,11	49,89 ± 1,11	8,35E-01 ± 7,20E-03	8,35E-01 ± 7,20E-03	5,38E-06 ± 8,60E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	1,07E-02 ± 6,85E-04	1,07E-02 ± 6,85E-04	1,07E-02 ± 6,85E-04	2,99E-09 ± 5,38E-10	1,87E-12 ± 3,79E-11	2,99E-09 ± 5,00E-10
$\tau$ (min)	283,70 ± 6,27	279,03 ± 6,23	279,03 ± 6,23	4,67E+00 ± 4,03E-02	4,67E+00 ± 4,03E-02	3,01E-05 ± 4,81E-07

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

B-A/Y-N é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson.

B-A/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Thomas\*.

Y-N/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Yoon e Nelson e Thomas\*.

TABELA 5.46 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS\*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 6 E 7.

	Bohart-Adams	Yoon e Nelson	Thomas*	B-A/Y-N	B-A/T	Y-N/T
Ensaio 6						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	18,35 ± 0,47	17,93 ± 0,46	17,93 ± 0,46	4,18E-01 ± 1,01E-02	4,18E-01 ± 1,01E-02	2,63E-06 ± 4,59E-08
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,44E-01 ± 3,62E-02	5,44E-01 ± 3,62E-02	5,44E-01 ± 3,62E-02	7,26E-08 ± 1,10E-08	2,69E-10 ± 4,72E-11	7,23E-08 ± 1,10E-08
Interação entre parâmetros	-0,47	-0,28	-0,28	1,90E-01	1,90E-01	2,79E-07
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	51,23 ± 1,32	50,06 ± 1,29	50,06 ± 1,29	1,17E+00 ± 2,82E-02	1,17E+00 ± 2,82E-02	7,36E-06 ± 1,28E-07
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	25,61 ± 0,66	25,03 ± 0,65	25,03 ± 0,65	5,83E-01 ± 1,41E-02	5,83E-01 ± 1,41E-02	3,68E-06 ± 6,41E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	9,73E-03 ± 6,47E-04	9,73E-03 ± 6,47E-04	9,73E-03 ± 6,47E-04	1,30E-09 ± 1,97E-10	4,81E-12 ± 8,43E-13	1,29E-09 ± 1,97E-10
$\tau$ (min)	286,68 ± 7,40	280,16 ± 7,24	280,16 ± 7,24	6,52E+00 ± 1,58E-01	6,52E+00 ± 1,58E-01	4,12E-05 ± 7,18E-07
Ensaio 7						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	14,74 ± 0,13	14,73 ± 0,13	14,73 ± 0,13	6,40E-03 ± 4,20E-04	6,40E-03 ± 4,20E-04	1,48E-07 ± 3,69E-09
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2,98E-01 ± 1,49E-02	2,98E-01 ± 1,49E-02	2,98E-01 ± 1,49E-02	6,28E-08 ± 6,79E-09	1,99E-10 ± 4,11E-10	6,26E-08 ± 7,20E-09
Interação entre parâmetros	-0,34	-0,33	-0,33	1,57E-02	1,57E-02	1,78E-08
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	50,01 ± 0,43	49,99 ± 0,43	49,99 ± 0,43	2,17E-02 ± 1,42E-03	2,17E-02 ± 1,42E-03	5,04E-07 ± 1,25E-08
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	99,91 ± 0,86	99,87 ± 0,85	99,87 ± 0,85	4,34E-02 ± 2,85E-03	4,34E-02 ± 2,85E-03	1,01E-06 ± 2,50E-08
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	5,19E-03 ± 2,60E-04	5,19E-03 ± 2,60E-04	5,19E-03 ± 2,60E-04	1,09E-09 ± 1,18E-10	3,47E-12 ± 7,15E-12	1,09E-09 ± 1,25E-10
$\tau$ (min)	1147,12 ± 9,83	1146,62 ± 9,80	1146,62 ± 9,80	4,98E-01 ± 3,27E-02	4,98E-01 ± 3,27E-02	1,16E-05 ± 2,87E-07

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

B-A/Y-N é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson.

B-A/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Thomas\*.

Y-N/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Yoon e Nelson e Thomas\*.

TABELA 5.47 – COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ESTIMADOS E CALCULADOS DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E THOMAS\*, OBTIDOS NOS ENSAIOS 8 E 9.

	Bohart-Adams	Yoon e Nelson	Thomas*	B-A/Y-N	B-A/T	Y-N/T
Ensaio 8						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	15,53 ± 0,51	15,42 ± 0,50	15,42 ± 0,50	1,08E-01 ± 1,00E-02	1,08E-01 ± 1,00E-02	2,98E-06 ± 1,47E-07
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,30E-01 ± 3,62E-02	3,30E-01 ± 3,62E-02	3,30E-01 ± 3,62E-02	3,56E-08 ± 1,69E-08	3,00E-10 ± 5,28E-09	3,53E-08 ± 2,22E-08
Interação entre parâmetros	-0,46	-0,37	-0,37	9,00E-02	9,00E-02	6,22E-07
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	55,74 ± 1,84	55,35 ± 1,81	55,35 ± 1,81	3,88E-01 ± 3,59E-02	3,88E-01 ± 3,59E-02	1,07E-05 ± 5,29E-07
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	55,74 ± 1,84	55,35 ± 1,81	55,35 ± 1,81	3,88E-01 ± 3,59E-02	3,88E-01 ± 3,59E-02	1,07E-05 ± 5,29E-07
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	2,33E-02 ± 2,56E-03	2,33E-02 ± 2,56E-03	2,33E-02 ± 2,56E-03	2,51E-09 ± 1,20E-09	2,12E-11 ± 3,73E-10	2,49E-09 ± 1,57E-09
$\tau$ (min)	157,67 ± 5,22	156,57 ± 5,11	156,57 ± 5,11	1,10E+00 ± 1,02E-01	1,10E+00 ± 1,02E-01	3,03E-05 ± 1,50E-06
Ensaio 9						
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	13,13 ± 0,12	13,03 ± 0,12	13,03 ± 0,12	9,24E-01 ± 1,79E-02	9,24E-01 ± 1,79E-02	9,65E-06 ± 2,94E-07
$k_A$ (mL mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	4,12E-01 ± 1,21E-02	4,12E-01 ± 1,21E-02	4,12E-01 ± 1,21E-02	1,94E-08 ± 1,08E-09	7,25E-09 ± 2,75E-11	1,22E-08 ± 1,05E-09
Interação entre parâmetros	-0,43	-0,35	-0,35	8,81E-02	8,81E-02	4,43E-07
$q_{\text{feito}}^{\text{calculado}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	44,55 ± 0,41	44,24 ± 0,41	44,24 ± 0,41	3,14E+00 ± 6,07E-02	3,14E+00 ± 6,07E-02	3,28E-05 ± 9,98E-07
$q_{\text{total}}^{\text{calculado}}$ (mg)	44,50 ± 0,41	44,19 ± 4,10	44,19 ± 4,10	3,13E+00 ± 6,07E-02	3,13E+00 ± 6,07E-02	3,27E-05 ± 9,97E-07
$k_B$ (min <sup>-1</sup> )	2,03E-03 ± 5,97E-05	2,03E-03 ± 5,97E-05	2,03E-03 ± 5,97E-05	9,57E-10 ± 5,33E-11	3,58E-10 ± 1,36E-12	5,99E-10 ± 5,19E-11
$\tau$ (min)	1805,51 ± 16,88	1792,80 ± 16,63	1792,80 ± 16,63	1,27E+01 ± 2,46E-01	1,27E+01 ± 2,46E-01	1,33E-04 ± 4,05E-06

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

B-A/Y-N é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson.

B-A/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Bohart-Adams e Thomas\*.

Y-N/T é o desvio entre os respectivos parâmetros calculados dos modelos de Yoon e Nelson e Thomas\*.

TABELA 5.48 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA OS MODELOS DE YAN, CLARK E WOLBORSKA NOS ENSAIOS DE LEITO FIXO (95% DE CONFIANÇA).

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9
Yan										
$q_{yan}$ (mg g <sup>-1</sup> )	43,18 ± 0,37	47,44 ± 0,58	51,99 ± 0,52	43,27 ± 0,37	49,58 ± 0,27	46,83 ± 0,57	45,65 ± 0,52	49,22 ± 0,18	52,46 ± 0,49	41,80 ± 0,28
$a_{yan}$ (adimensional)	2,74 ± 0,05	2,93 ± 0,08	3,37 ± 0,10	2,57 ± 0,05	4,25 ± 0,09	2,97 ± 0,09	2,64 ± 0,06	5,71 ± 0,12	3,38 ± 0,09	3,52 ± 0,07
Interação	0,37	0,46	0,30	0,45	0,23	0,43	0,46	-0,04	0,30	0,18
Clark										
$r$ (min <sup>-1</sup> )	1,10E-02 ± 1,61E-03	9,80E-03 ± 9,14E-04	5,23E-02 ± 1,14E-02	9,36E-03 ± 1,16E-03	8,33E-03 ± 4,99E-04	2,13E-02 ± 3,27E-03	2,00E-02 ± 2,91E-03	1,09E-02 ± 1,10E-03	5,23E-02 ± 1,15E-02	4,19E-03 ± 2,94E-04
$A$ (adimensional)	5637,1 ± 4699,9	4904,9 ± 2678,5	64033,6 ± 107772,8	2643,2 ± 1676,9	228054,4 ± 130070,5	6501,8 ± 6033,6	4739,9 ± 3832,9	4681053,2 ± 5790032,4	64033,6 ± 108719,8	33307,7 ± 16958,7
Interação	0,96	0,96	0,97	0,96	0,98	0,96	0,95	0,99	0,97	0,97
Wolborska										
$\beta_a$ (min <sup>-1</sup> )	8,57 ± 0,62	9,33 ± 1,46	8,77 ± 0,58	8,80 ± 0,99	5,65 ± 0,28	17,61 ± 5,44	18,22 ± 2,24	9,50 ± 1,51	9,57 ± 0,55	14,40 ± 2,30
$N_0$ (mg mL <sup>-1</sup> )	7,56 ± 0,61	7,83 ± 1,11	11,87 ± 0,59	6,65 ± 0,74	10,12 ± 0,36	8,51 ± 2,62	10,63 ± 2,12	12,15 ± 0,66	10,70 ± 0,59	7,29 ± 0,59
Interação	-0,94	-0,95	-0,93	-0,93	-0,97	-0,94	-0,89	-0,98	-0,96	-0,98

NOTA: Desvios dos parâmetros estimados com  $\alpha = 5\%$ .

A TABELA 5.48 apresenta os valores estimados para os parâmetros dos modelos de Yan, Clark e Wolborska. Como podem ser observados, os parâmetros do modelo de Yan não apresentam dependência entre si. Os parâmetros modelos de Clark e Wolborska apresentaram grande dependência, entretanto ela é positiva no Clark e negativa no modelo de Wolborska.

A TABELA 5.49 apresenta os valores calculados entre o valor experimental e predito pelos modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson e Yan da capacidade do leite ( $q_{leito}^{Modelo}$ ), calculado através da Equação 5.03.

$$q_{leito}^{Modelo} = 100 \left| \frac{q_{leito}^{experimental} - q_{leito}^{predito}}{q_{leito}^{experimental}} \right| \quad (5.03)$$

onde  $q_{leito}^{experimental}$  é o valor obtido experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_{leito}^{predito}$  é o valor estimado pelo modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Os desvios do valor experimental foi maior para o modelo de Yan na maioria dos ensaios, com exceção do Ensaio 6 que foi o ensaio que o desvio da capacidade do leite calculada pelos modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson foi maior. Embora os valores de AICc e de avaliação do ajuste terem sido superiores para o modelo de Yan, este modelo não apresentou uma boa capacidade de prever a capacidade do leite experimental. A média dos desvios calculado para o modelo de Bohart-Adams foi menor (em 1%) do que o do modelo de Yoon e Nelson, o que indica que, na média, a simplificação adotada reduz a predição dos dados experimentais.

TABELA 5.49 – COMPARAÇÃO ENTRE A PORCENTAGEM DE PREDIÇÃO DA CAPACIDADE DO LEITO DOS MODELOS DE BOHART-ADAMS, YOON E NELSON E YAN.

Ensaio	$q_{leito}^{Bohart-Adams}$ (%)	$q_{leito}^{Yoon e Nelson}$ (%)	$q_{leito}^{Yan}$ (%)
1	7,41	9,27	16,24
2	5,47	7,21	13,84
3	12,16	11,39	5,56
"Média"	5,86	8,46	16,60
4	2,51	2,78	5,58
5	4,38	5,95	12,42
6	6,24	8,38	16,45
7	5,64	5,68	7,13
8	7,52	8,16	12,96
9	3,84	4,51	9,78
Média	6,10	7,18	11,66

As FIGURAS 5.35, 5.36, 5.37, 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43 e 5.44 apresentam os modelos de Bohart-Adams, Yoon e Nelson, Yan e Clark ajustados as curvas de ruptura.

FIGURA 5.33 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 1.

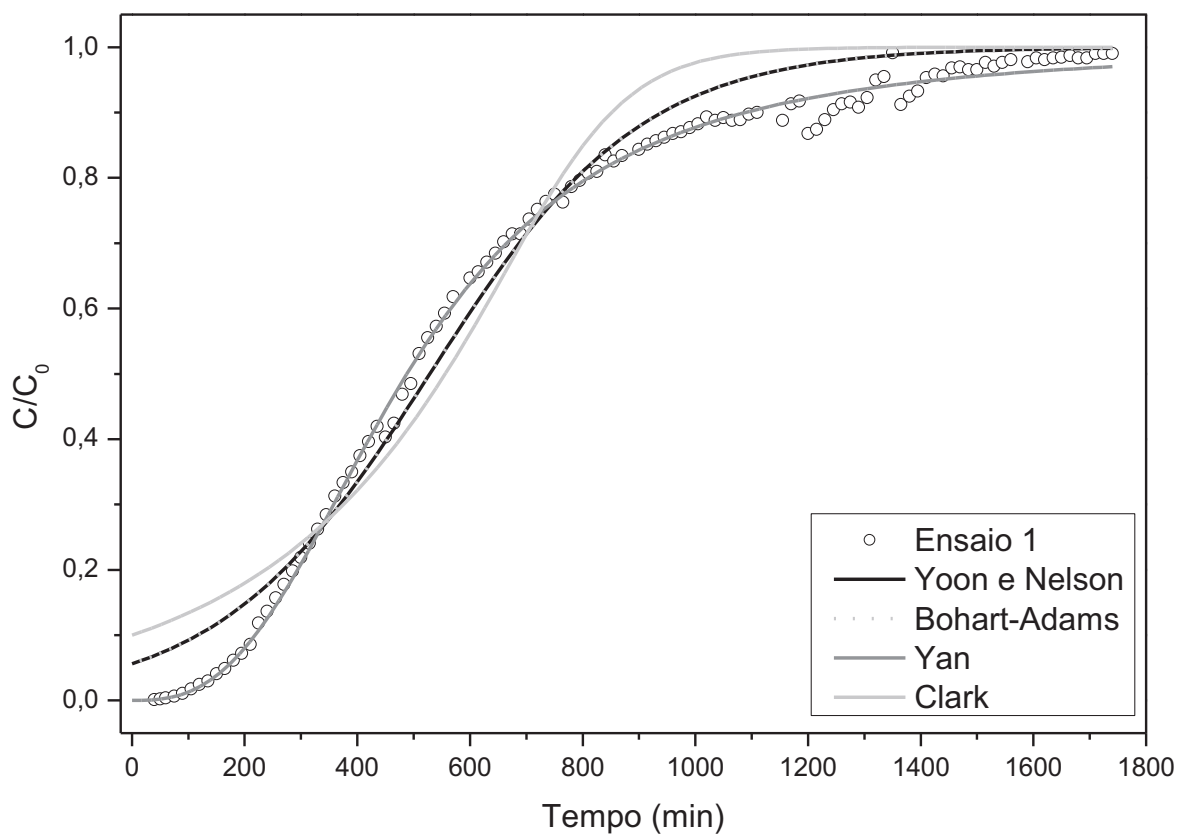


FIGURA 5.34 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 2.

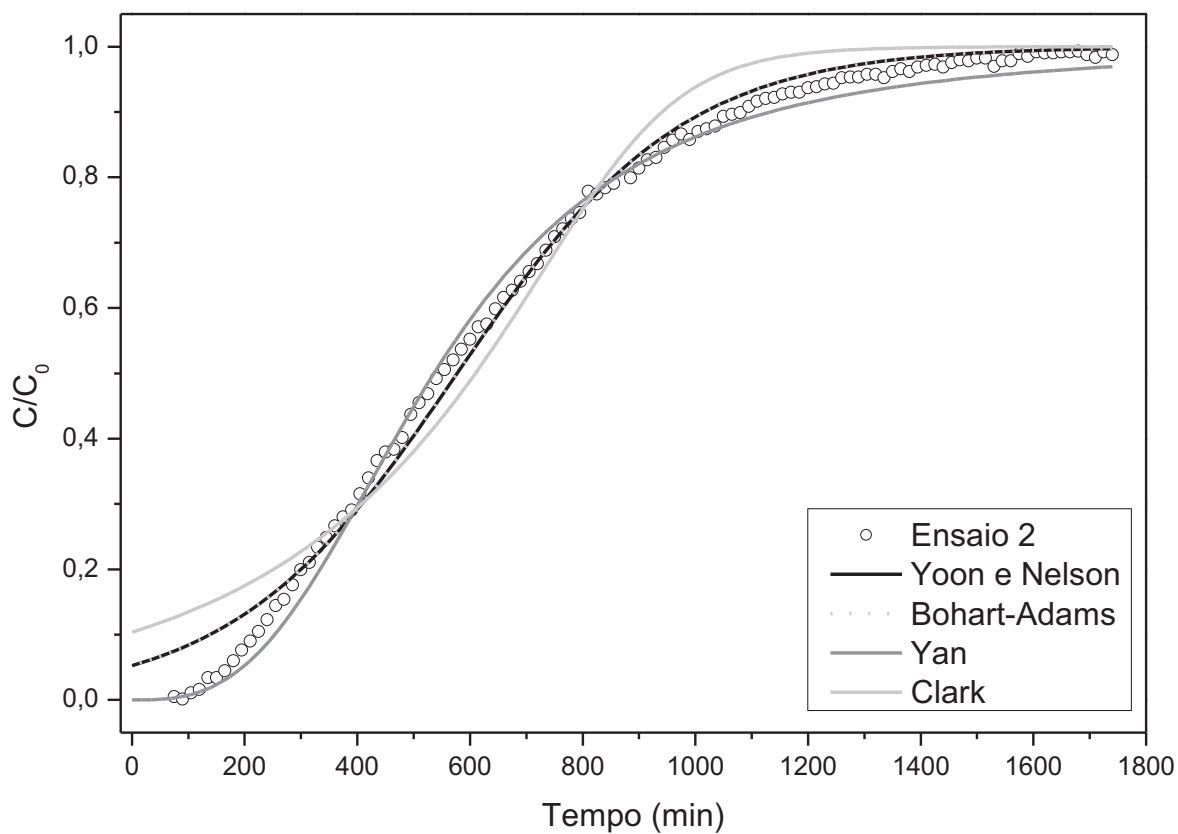


FIGURA 5.35 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 3.

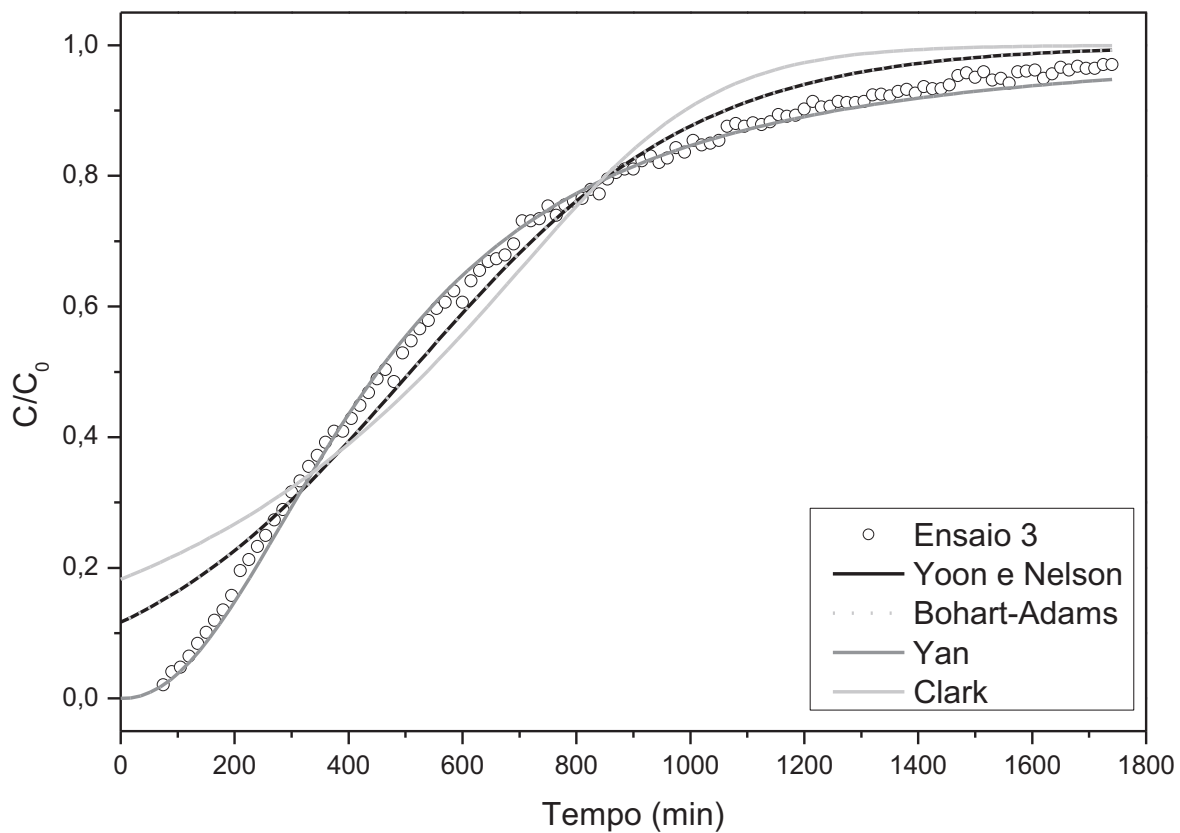


FIGURA 5.36 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO MÉDIA.

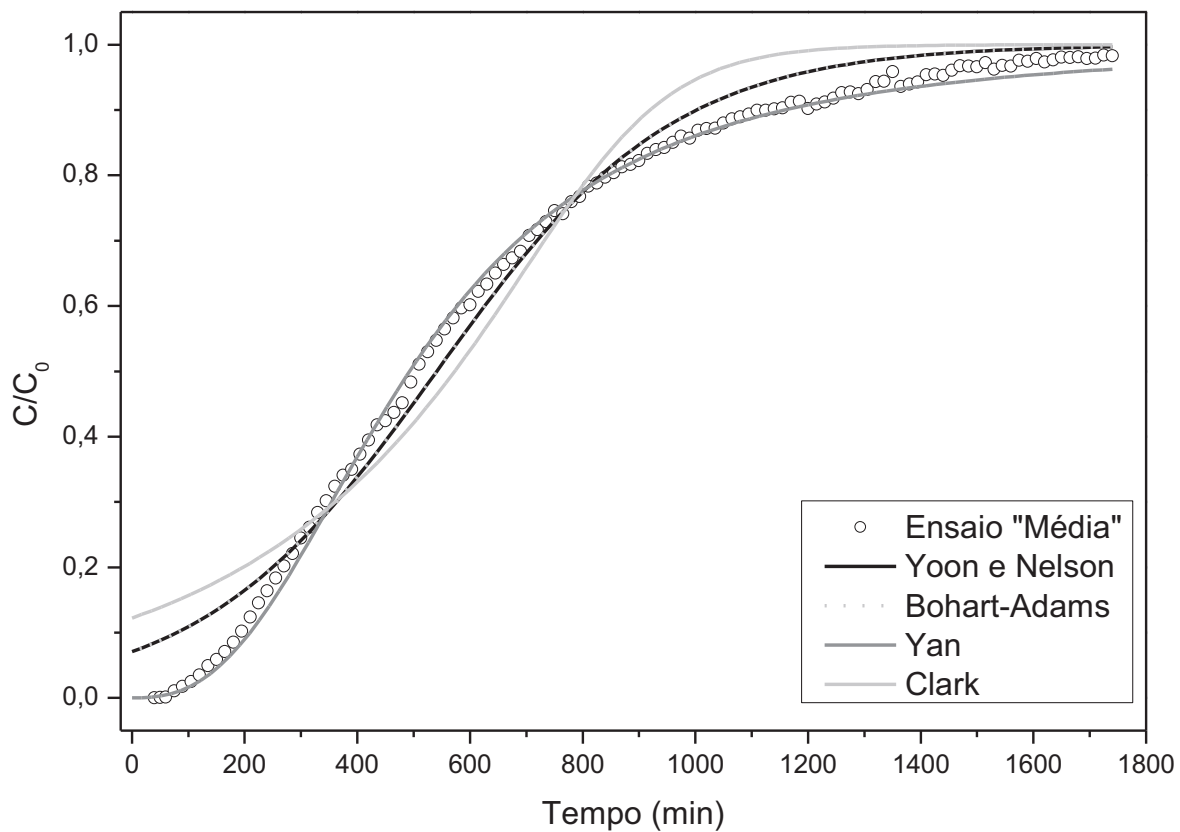




FIGURA 5.37 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 4.

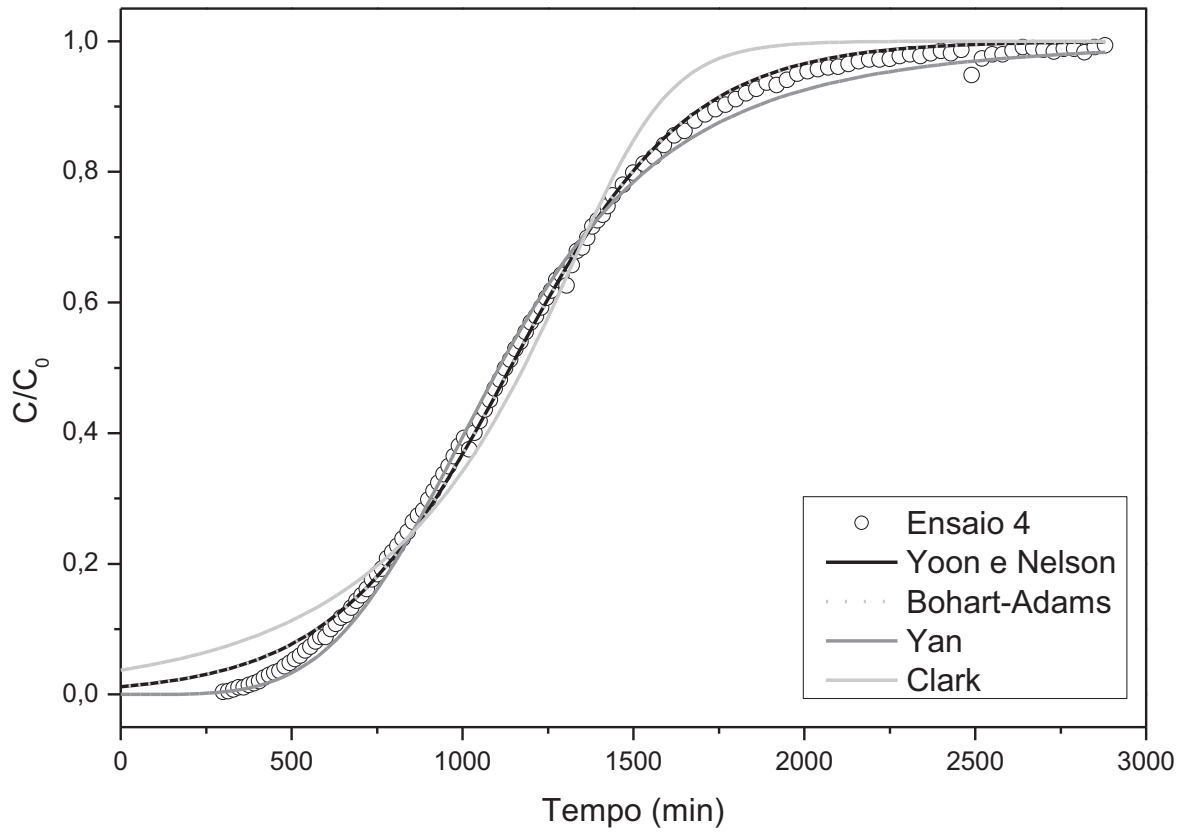


FIGURA 5.38 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 5.

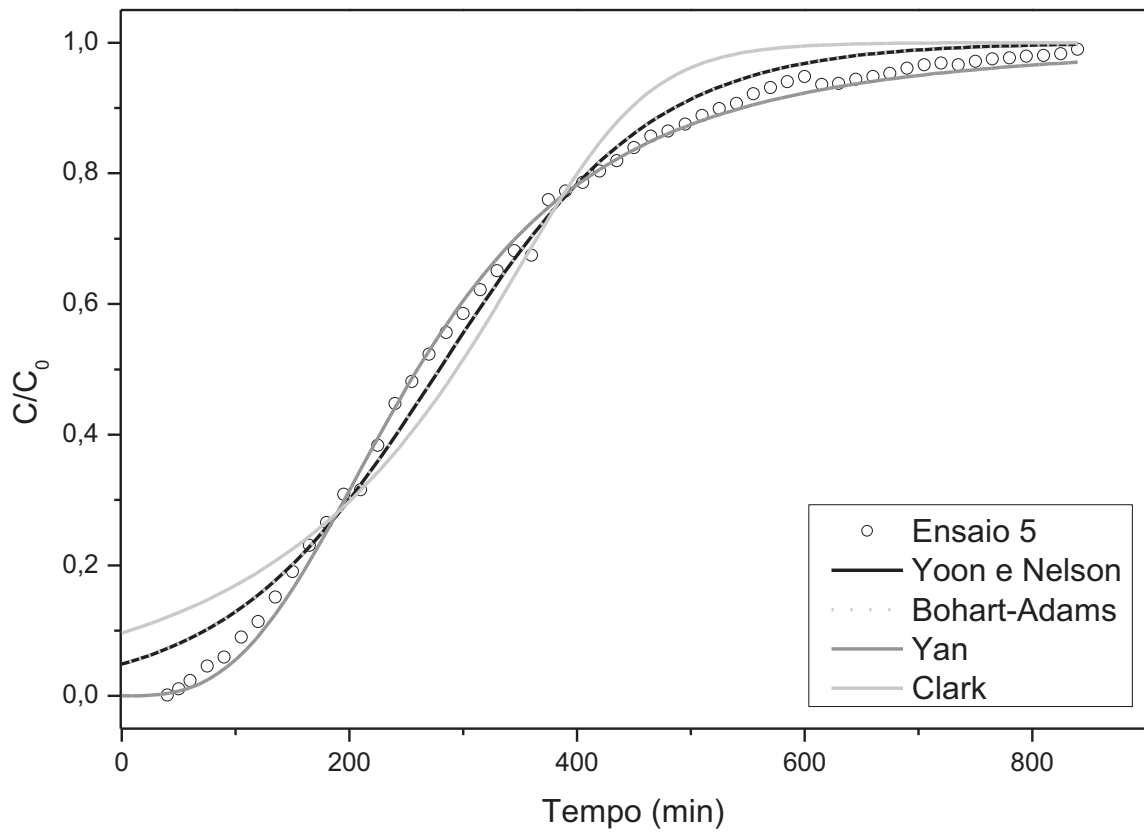


FIGURA 5.39 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 6.

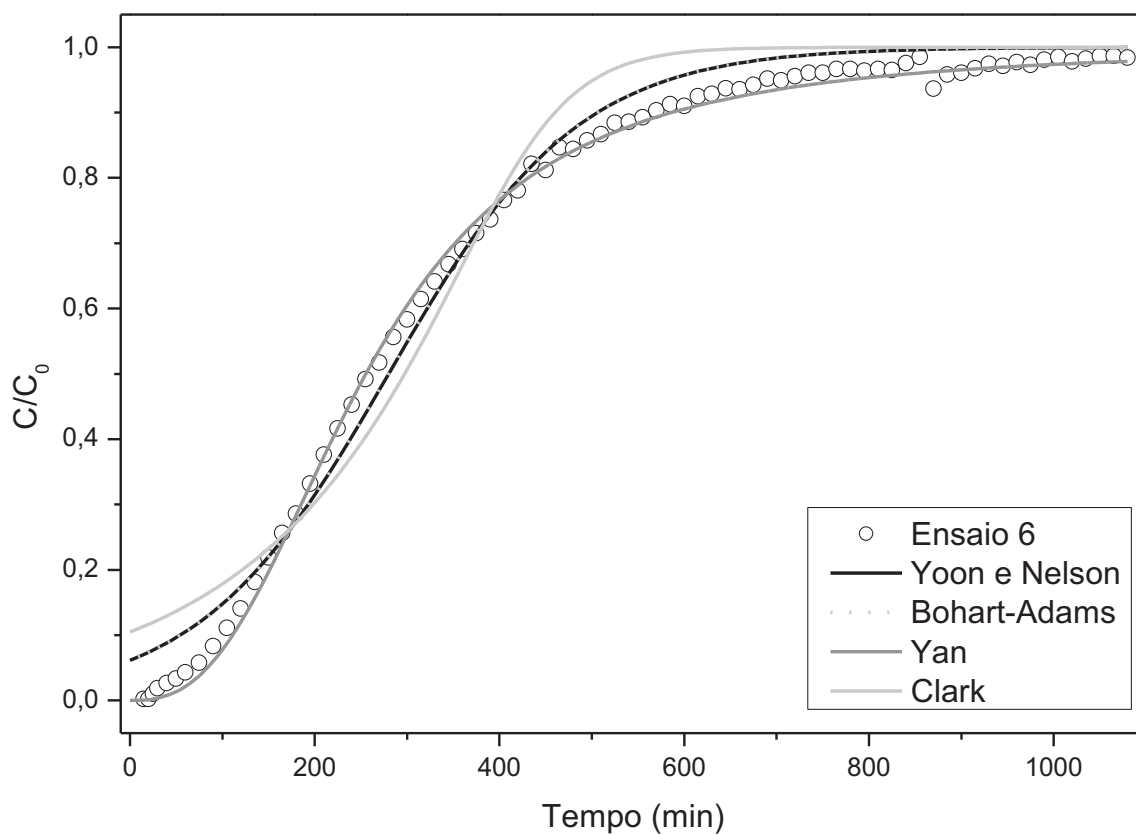


FIGURA 5.40 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 7.

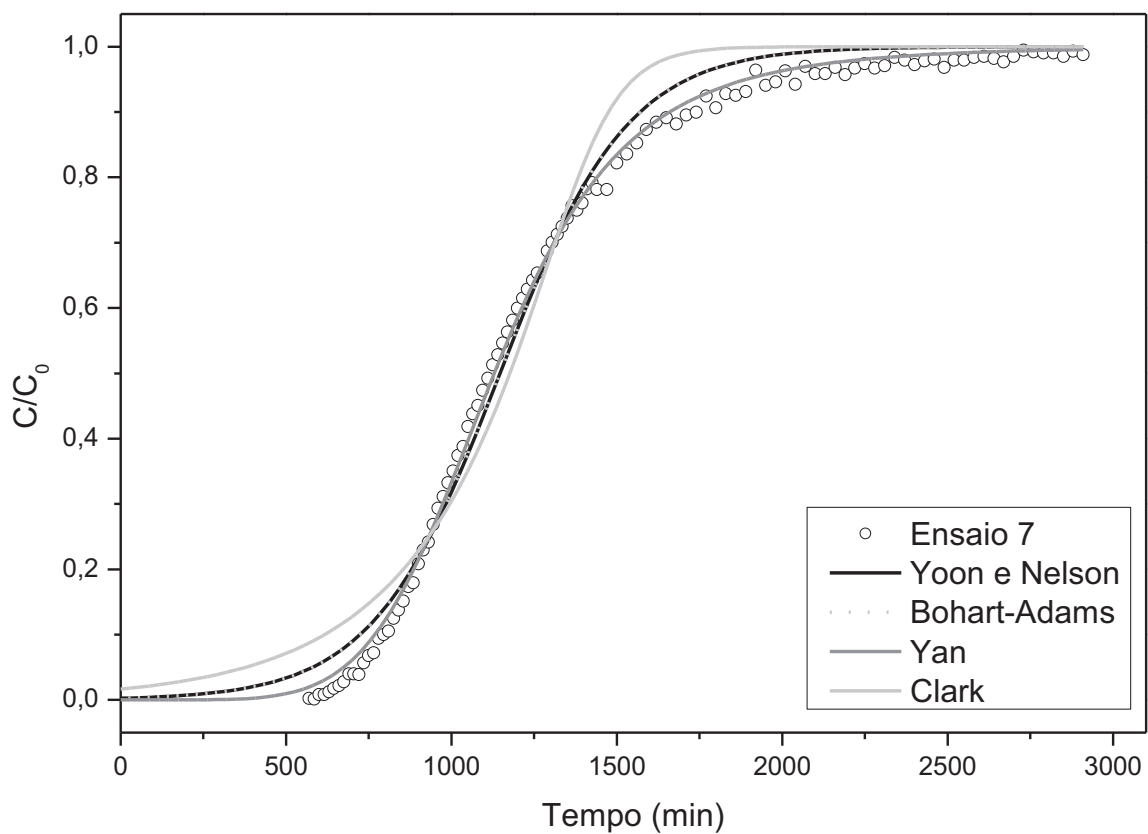


FIGURA 5.41 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 8.

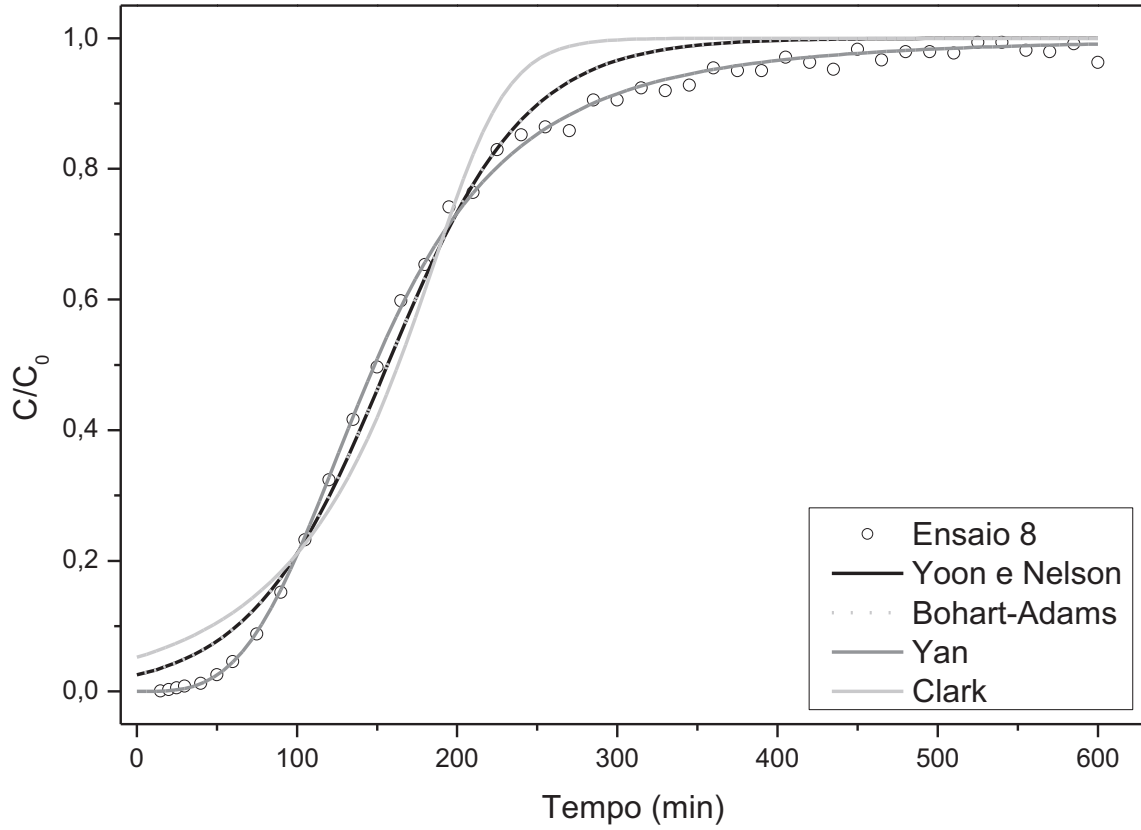
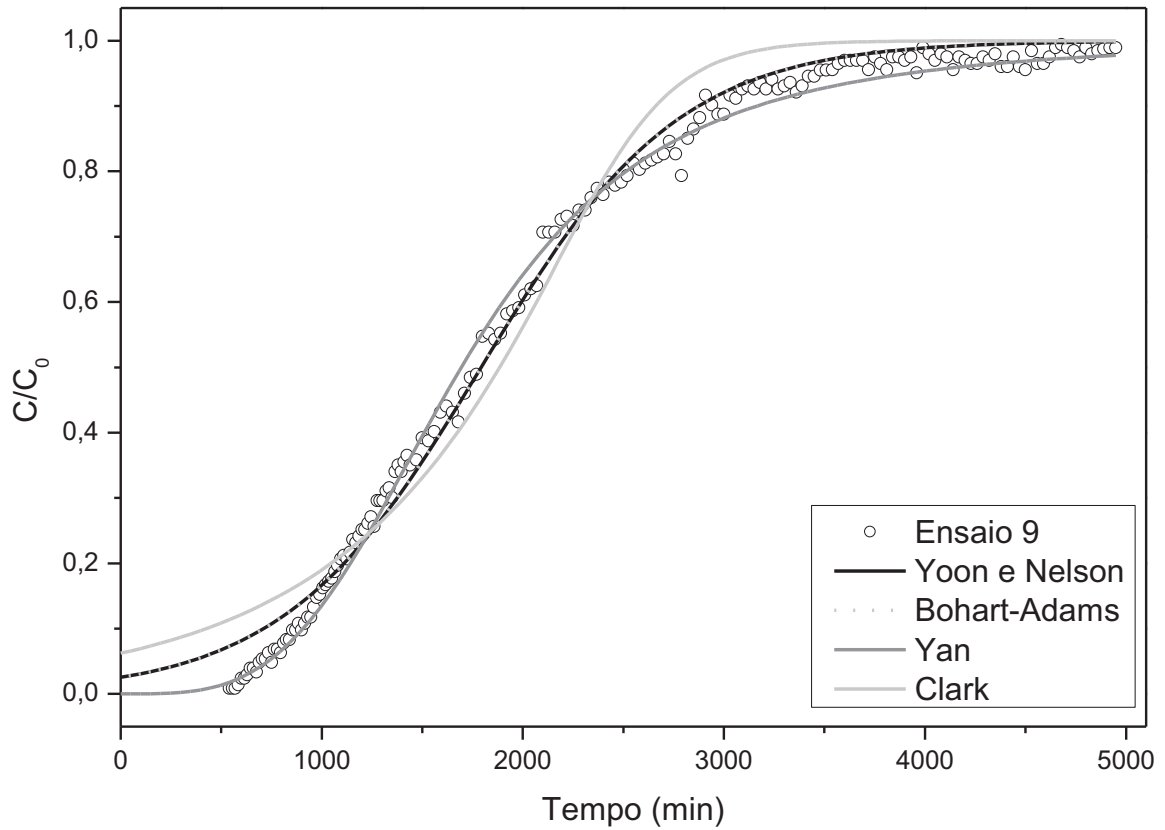


FIGURA 5.42 – AJUSTE DOS MODELOS DE YOON E NELSON, BOHART-ADAMS, YAN E CLARK AOS DADOS DE RUPTURA REFERENTE AO ENSAIO 9.



Como pode ser observado, o modelo de Yan é o que melhor representa os pontos experimentais em toda a curva de ruptura, como apontado pelos resultados obtidos na verificação da qualidade do ajuste. Os modelos de Bohart-Adams e Yoon e Nelson não conseguem prever a parte inicial das curvas de ruptura ( $C/C_0 < 0,10$ ). Já o modelo de Clark, não consegue prever nenhuma parte das curvas.

As FIGURAS 5.45, 5.46, 5.47 e 5.48 figuras apresentam o modelo de Wolborska ajustado aos dados experimentais na faixa de  $10^{-5} \leq C/C_0 \ll 0,05$  das curvas de ruptura obtidas. Como pode ser observado, o modelo representa bem os dados experimentais como esperado devido aos valores obtidos pelos parâmetros de qualidade do ajuste.

FIGURA 5.43 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS NAS REPLICATAS DO PONTO CENTRAL.

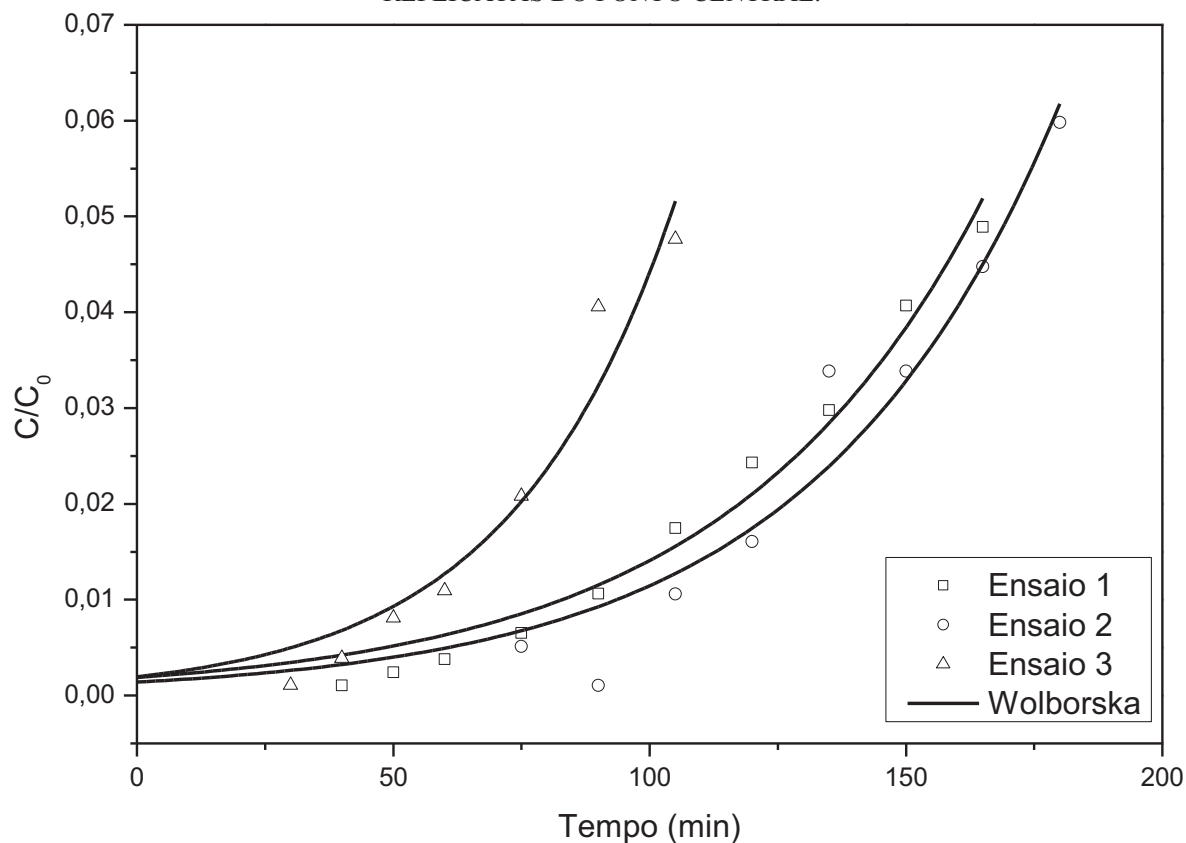


FIGURA 5.44 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DO LEITO.

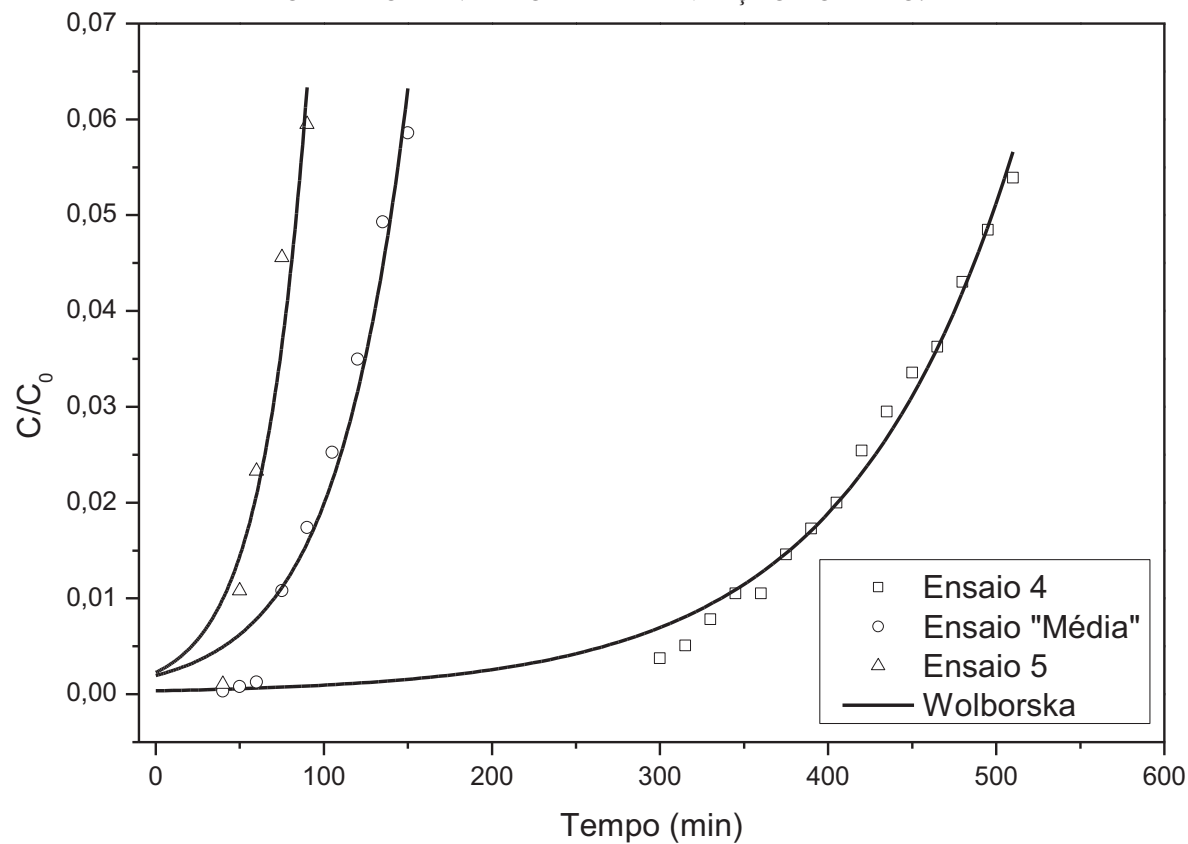


FIGURA 5.45 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA ALTURA DO LEITO.

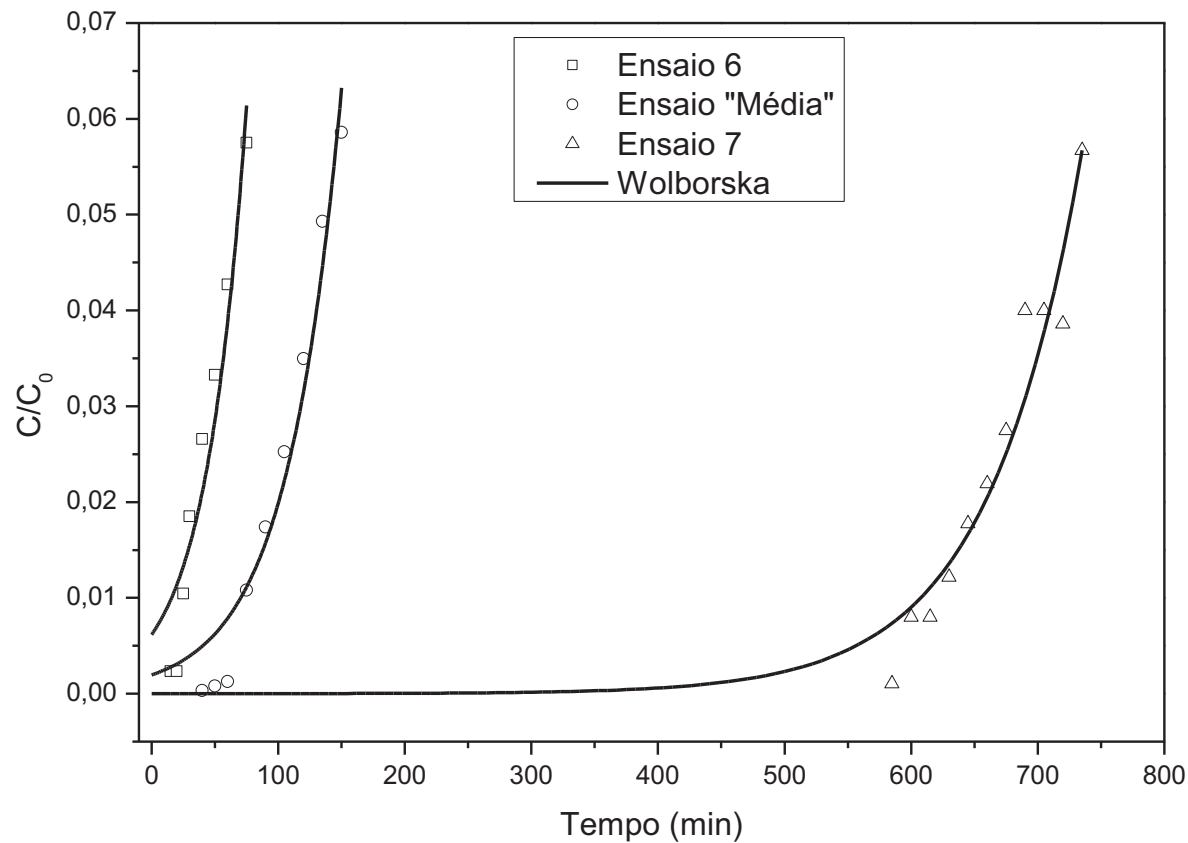
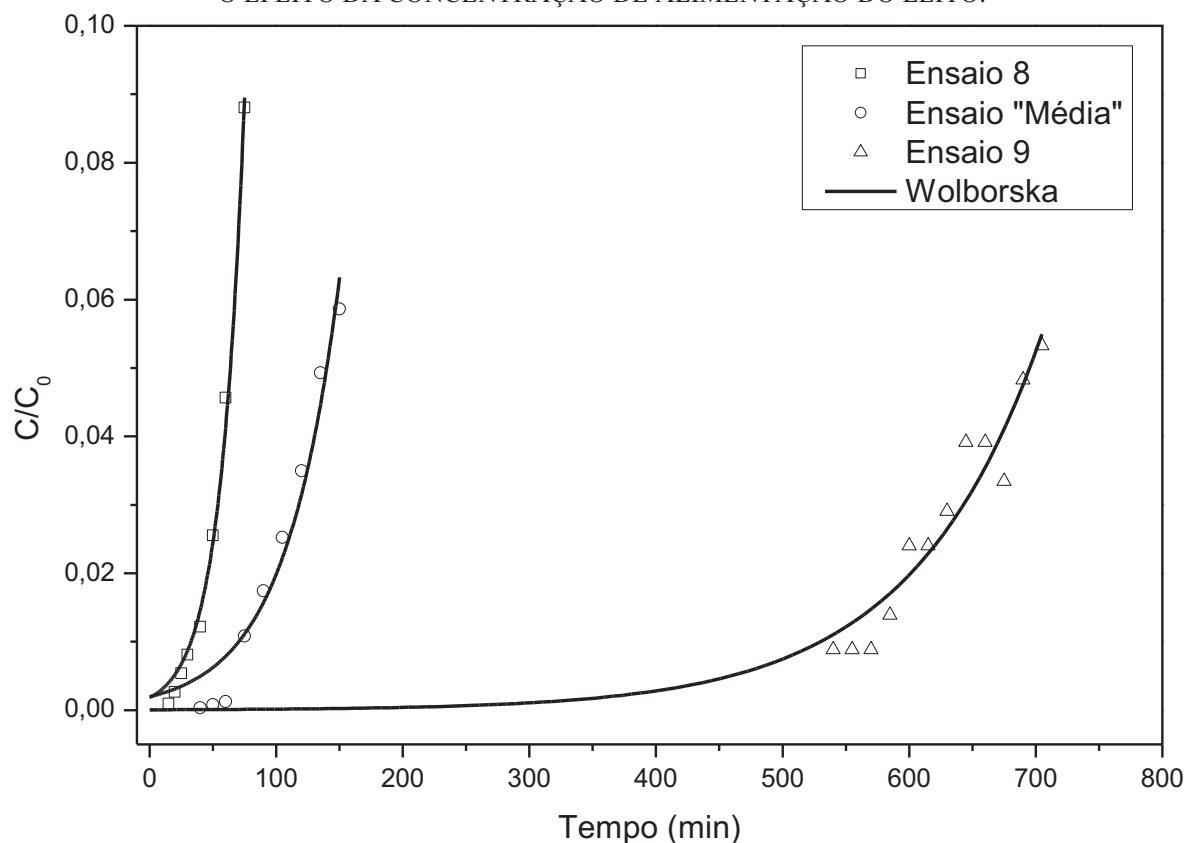


FIGURA 5.46 – AJUSTE DO MODELO DE WOLBORSKA AS CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DO LEITO.



O modelo estatístico de Yan apresentou melhor predição da curva de ruptura experimental, entretanto, não conseguiu prever com precisão a capacidade de biossorção do AT em leito fixo, dentro das condições experimentais avaliadas. O modelo que melhor representou os dados experimentais calculados foi o modelo de Bohart-Adams, com desvio médio de 6%. O modelo de Wolborska foi adequado para prever a ruptura do leito.

## 5.7 DESSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os parâmetros operacionais utilizados no estudo da dessorção em leito fixo foram baseados nos resultados obtidos no estudo da dessorção em batelada (item 5.5) e nos resultados obtidos na adsorção em leito fixo (item 5.6). Deste modo, foi possível averiguar o comportamento da remoção do corante nas melhores condições obtidas experimentalmente e avaliar parâmetros operacionais inerentes ao aparato experimental de leito fixo.

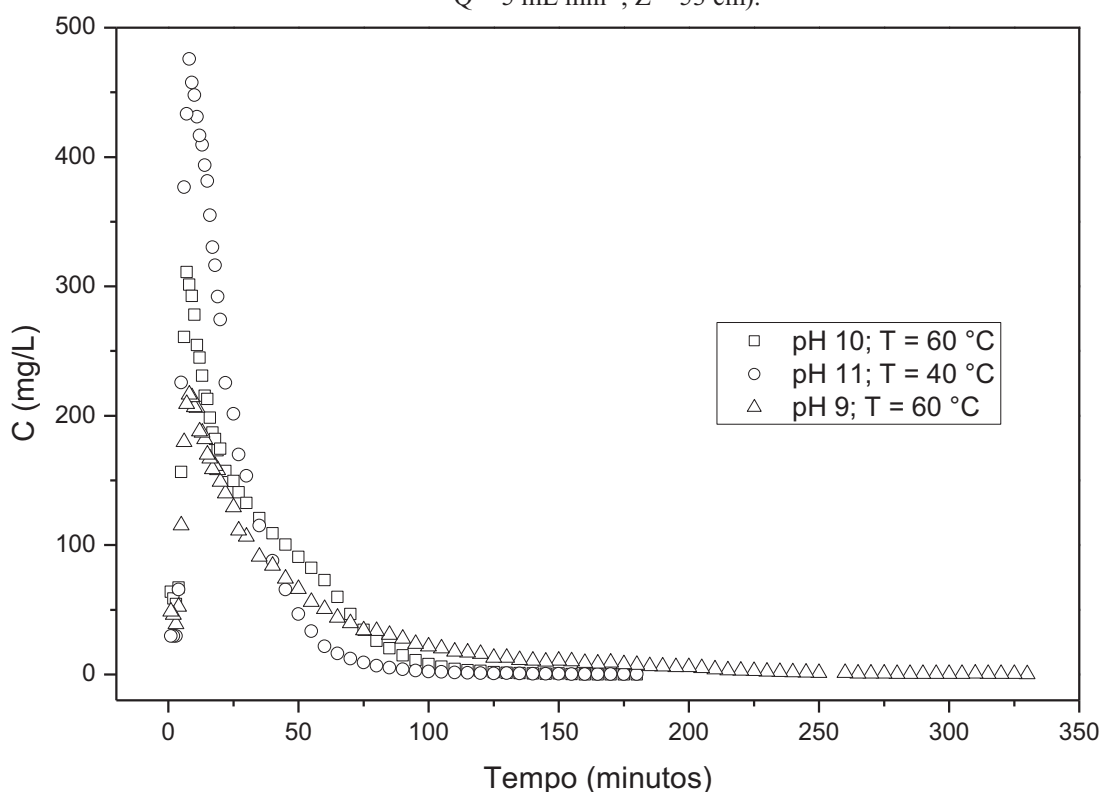
Após cada experimento de adsorção em leito fixo, foi conduzido um experimento de dessorção em leito fixo. Os parâmetros operacionais utilizados em cada ensaio estão resumidamente apresentados na TABELA 3.4. Inicialmente foi avaliado o efeito das melhores

condições experimentais de pH e temperatura. Em seguida, foi avaliado o efeito da vazão de alimentação e finalmente da quantidade de adsorvente no leito e quantidade adsorvida inicial.

### 5.7.1 pH do eluente e temperatura de processo

As três melhores condições experimentais obtidas em batelada foram avaliados também em leito fixo, para verificar possíveis tendências não observadas na adsorção em batelada. Foram utilizados os Ensaios 1, 2 e 3 da adsorção em leito fixo (triplicatas). As curvas de eluição estão apresentadas na FIGURA 5.47.

FIGURA 5.47 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - ESTUDO DO PH DO ELUENTE E INFLUENCIA DA TEMPERATURA ( $m = 1$  g;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ).



As curvas de eluição obtidas apresentaram formato assimétrico, com um aumento inicial bastante acentuado e subsequente decaimento da concentração de saída. Este aumento ocorreu devido a diluição da solução eluente que ocorria dentro das mangueiras que conectavam a saída do leito até o ponto de coleta do coletor de frações. Em todos os casos é possível observar a presença de um "ombro" na curva de eluição quando o decaimento da concentração de saída é reduzido. Através da FIGURA 5.47 é possível observar que as três

condições avaliadas possuem comportamento distinto, ao contrário do observado na adsorção em batelada. Quanto maior o pH do eluente, maior a concentração de saída no pico da curva de eluição e também mais rápido o decaimento da concentração de saída. A temperatura de processo não teve influência aparente no processo, quando comparado ao pH da solução. Como não foram obtidas cinéticas de dessorção em todas as condições estudadas, as diferenças não foram observadas.

A TABELA 5.50 apresenta a concentração de AT máxima obtida na saída da coluna  $C_{\max}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), o tempo no qual o pico foi atingido ( $t_p$ , min), o tempo total de eluição  $t_{te}$  (min), a quantidade total removida ( $q_{dtotal}$ , mg) e a %dessorção (%). Os resultados calculados refletem o comportamento obtido na curva de eluição (FIGURA 5.47). Os melhores resultados foram obtidos na seguinte ordem: pH 11 > pH 10 > pH 9. Foi possível remover quase todo o AT adsorvido 98,5% em 180 minutos (Ensaio 2), sendo que o tempo de operação total para a adsorção foi de 29 horas. Portanto, 98,5% do AT adsorvido foi dessorvido em 10% do tempo de operação necessário para o processo de adsorção. Logo, todo o volume de efluente em baixa concentração foi reduzido a 10% do volume inicial em uma solução concentrada. Este resultado indica o potencial do casulo do bicho da seda ser utilizado como adsorvente para recuperar o AT presente em baixa concentração, além e concentra-lo (em um pequeno volume comparado ao volume inicial), não gerando resíduos sólidos.

TABELA 5.50 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSORVENTE EM LEITO FIXO: EFEITO DO PH DO ELUENTE E DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ).

pH	T (°C)	$C_{\max}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$t_p$ (min)	$t_{te}$ (min)	$q_{dessorção}$ (mg)	%dessorção (%)
10	60	311,0	7	180	48,58	94,22
11	40	475,6	8	180	52,98	98,53
9	60	216,32	8	330	45,62	92,64

### 5.7.2 Efeito da vazão de alimentação na dessorção

No processo de adsorção, não foi observado diferença entre os resultados obtidos nas vazões de 5 e 10  $\text{mL min}^{-1}$  sendo considerados iguais. Entretanto, houve diferença entre estas vazões com a menor avaliada (2,5  $\text{mL min}^{-1}$ ). Para verificar se o mesmo comportamento se repete no processo de adsorção, após o processo de adsorção nos Ensaios 1, 4 e 5, foi empregado o processo de dessorção com o eluente em pH = 10 e temperatura e 60 °C.

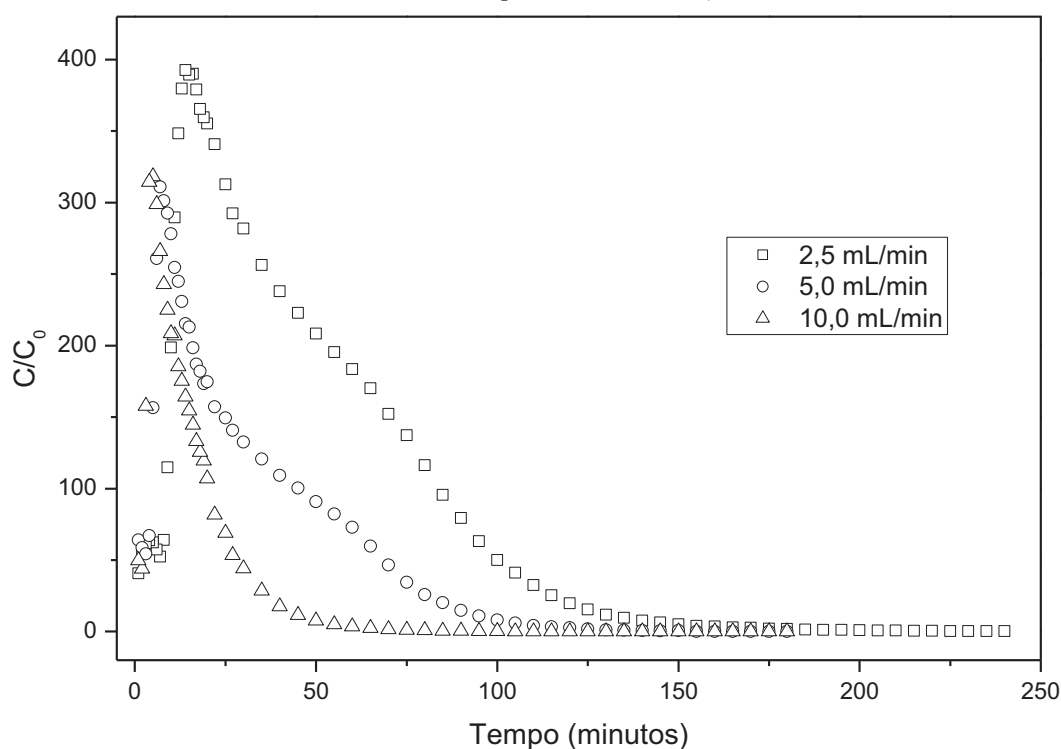
As curvas de eluição do AT obtidas no efeito da vazão de alimentação estão apresentadas na FIGURA 5.48. O comportamento obtido entre as curvas de eluição não foi similar. Na vazão de 2,5  $\text{mL min}^{-1}$  é possível observar um pico de máximo deslocado para a



direita e um "ombro" proeminente em seguida. Ao dobrar a vazão de alimentação, o tamanho do pico diminui bem como o tamanho do “ombro”. Na maior vazão, o tamanho do pico se mantém e não é observada a presença do “ombro”.

Para verificar se este comportamento se repete quando avalia-se o volume de solução alimentada no leito, foi confeccionada a FIGURA 5.49. Como pode ser observado, o “ombro” proeminente observado na menor vazão não é mais observado.

FIGURA 5.48 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 2,5 - 10 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ,  $\text{pH } 10,1$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

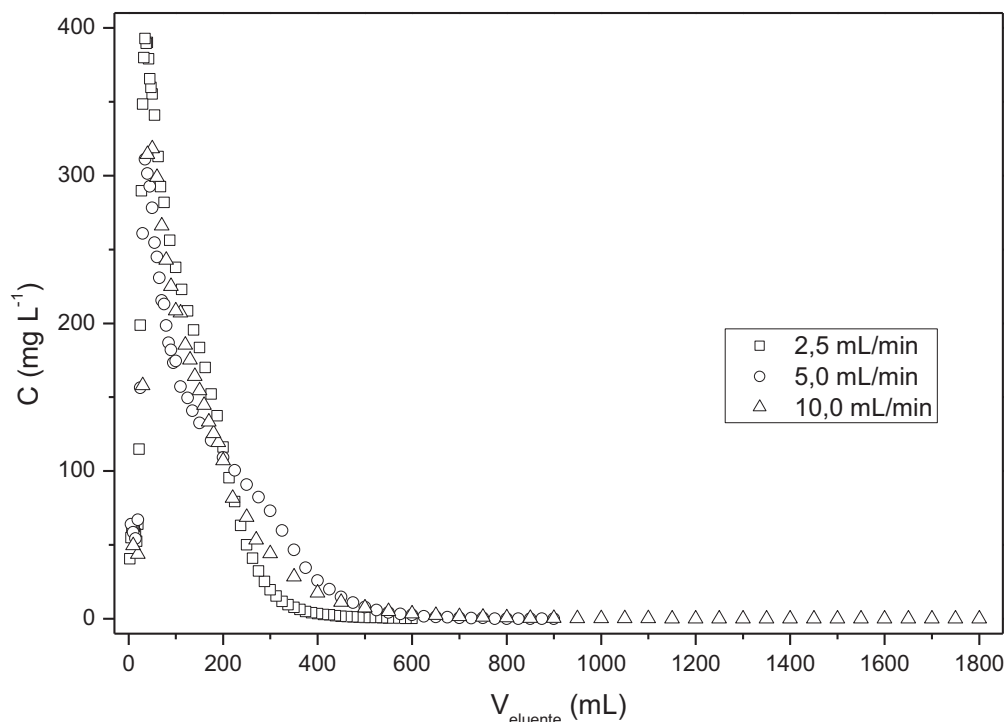


Embora seja um processo mais lento, o uso da menor vazão favoreceu o processo de dessorção sendo possível remover 95% do AT adsorvido, com pico de  $392,6 \text{ mg L}^{-1}$  (TABELA 5.51). Também foi necessário um menor volume de eluente para remover o AT presente no leito fixo, o que indica que a menor vazão promove o processo de dessorção, o que provavelmente ocorre devido ao maior tempo de contato do eluente com AT adsorvido, que terá maiores chances de ser dessorvido e eluído.

TABELA 5.51 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE EM LEITO FIXO: EFEITO DO VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 2,5 - 10 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 53 \text{ cm}$ ,  $\text{pH } 10,1$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

$Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{max}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$t_p \text{ (min)}$	$t_{\text{te}} \text{ (min)}$	$q_{\text{dessorção}} \text{ (mg)}$	%dessorção (%)
2,5	392,6	14	240	49,77	95,00
5,0	311,0	7	180	48,58	94,22
10,0	318,2	5	180	47,74	90,01

FIGURA 5.49 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO - VOLUME DE SAÍDA (mL) ( $m = 1$  g;  $Q = 2,5 - 10$  mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $Z = 53$  cm, pH 10,1;  $T = 60$  °C).



### 5.7.3 Efeitos da altura do leito e da quantidade adsorvida no leito empacotado

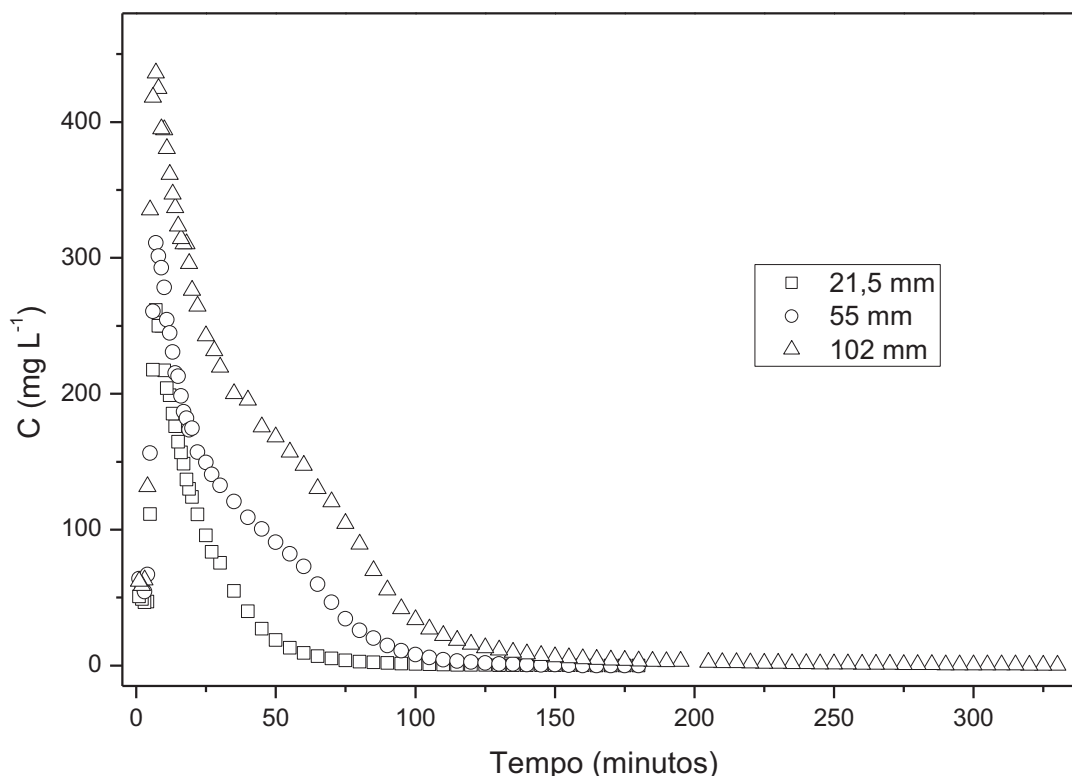
As curvas de eluição obtidas após a obtenção dos ensaios referentes ao efeito da altura do leito e da concentração inicial de adsorvato nas curvas de ruptura estão apresentadas na FIGURA 5.50 e FIGURA 5.51, respectivamente.

A eluição do AT em colunas com diferentes alturas de leito apresentou formato similar entre si FIGURA 5.50. Entretanto, a curva se intensifica com o aumento da altura, resultado esperado devido a maior quantidade total de AT adsorvido no leito (TABELA 5.32). Este fato é confirmado através dos resultados da análise das curvas de eluição (TABELA 5.52). Quanto maior o leito, maior o pico de concentração de saída e maior a quantidade total desorvida. A porcentagem de desorção foi próxima a 95%, com exceção da altura de 102 mm, o que ocorreu devido ao tempo de operação não ter sido suficiente para remover todo o AT presente no leito (o que pôde ser observado visualmente).

TABELA 5.52 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS EM COLUNAS DE LEITO FIXO COM DIFERENTES ALTURAS DO LEITO ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 22\text{-}102 \text{ cm}$ ,  $\text{pH } 10,1$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Z (mm)	$C_{\max}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$t_p$ (min)	$t_{te}$ (min)	$q_{\text{dessorção}}$ (mg)	%dessorção (%)
22	250,0	8	180	25,76	94,19
55	311,0	7	180	48,58	94,22
102	436,0	7	330>	91,40	87,05

FIGURA 5.50 - CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - DIFERENTES ALTURA DE LEITO( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 22\text{-}102 \text{ cm}$ ,  $\text{pH } 10,1$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

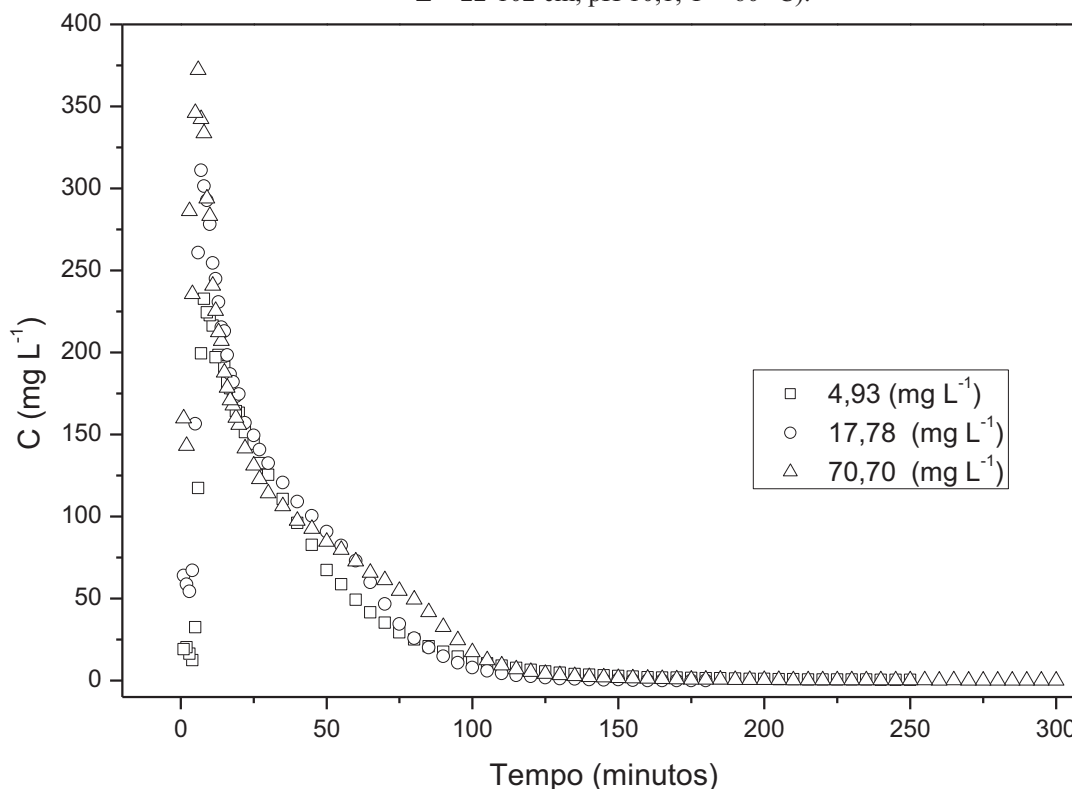


A eluição do AT adsorvido, utilizando diferentes concentrações iniciais de adsorvato nas curvas de ruptura (FIGURA 5.51), teve um comportamento similar comparado a quando se utilizou diferentes alturas do leito adsorvido. O pico de dessorção foi mais intenso no ensaio onde havia uma maior quantidade de AT adsorvido. Os resultados calculados (TABELA 5.53) confirmam este resultado, sendo possível remover em média 92% do AT adsorvido no bioissorvente.

TABELA 5.53 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS EM COLUNAS DE LEITO FIXO OBTIDAS ATRAVÉS DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA ( $m = 1 \text{ g}$ ;  $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $Z = 22\text{-}102 \text{ cm}$ ,  $\text{pH } 10,1$ ;  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )..

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{\max}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$t_p$ (min)	$t_{te}$ (min)	$q_{\text{dessorção}}$ (mg)	%dessorção (%)
4,93	232,7	8	250	45,62	93,11
17,78	311,0	7	180	48,58	94,22
70,70	372,2	6	300	54,25	90,07

FIGURA 5.51 – CURVAS DE ELUIÇÃO PARA A DESSORÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE - DIFERENTE MASSA DE AT ADSORVIDO NO LEITO ( $m = 1$  g;  $Q = 5$  mL min<sup>-1</sup>;  $Z = 22$ -102 cm, pH 10,1;  $T = 60$  °C).



As curvas de eluição obtidas foram similares (em forma) em todos os casos, e estão de acordo com a literatura (SOTELO et al., 2013; VOLESKY, WEBER e PARK, 2003).

Os resultados obtidos para a dessorção em leito fixo indicaram uma porcentagem de remoção média superior a 90%, em um tempo curto (10% do tempo total necessário para o leito ser saturado durante a adsorção). Em todos os casos, a vazão de alimentação da adsorção foi a mesma utilizada na dessorção, sendo reduzido o volume do efluente em aproximadamente 90%.

Partindo de um grande volume de solução diluída, foi possível obter duas correntes distintas: 1) 90% do volume inicial isento de AT (em pH = 2) e; 2) 10% do volume inicial em solução concentrada de AT (em meio básico). Além disto, não é gerado efluente sólido (o adsorvente, que é um dos principais argumentos desfavoráveis ao uso da adsorção para tratamento de efluentes).

## 5.8 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM LEITO FIXO

A mesma condição utilizada para avaliar os desvios experimentais da curva de ruptura (Ensaio "Média") foram utilizadas para avaliar três ciclos de adsorção/dessorção (TABELA

5.54). Como pode ser observado, os parâmetros experimentais foram iguais entre os três ciclos de adsorção/dessorção e a média das triplicatas obtidas para a estimação do desvio experimental. Logo, as condições iniciais entre os ciclos são iguais entre si e estão dentro do desvio esperado, especialmente a concentração de alimentação que é a variável inicial na qual se espera maior desvio dentre as demais variáveis.

TABELA 5.54 – PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA OS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT EM LEITO FIXO.

	Q (mL min <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	m (g)	Z (mm)
Ciclo 1	5,0 ± 0,1	17,4 ± 0,01	0,9995	53,5
Ciclo 2	5,0 ± 0,1	17,3 ± 0,07	0,9995	53,5
Ciclo 3	5,0 ± 0,1	17,4 ± 0,03	0,9995	53,5
Ensaio "Média"	5,0 ± 0,1	17,6 ± 0,37	0,997 ± 0,02	53,3 ± 2,1

As curvas de ruptura obtidas durante os ciclos de adsorção/dessorção estão apresentadas na FIGURA 5.52. É possível observar que, o ciclo 1 obteve comportamento similar à média experimental, sendo que todos os pontos obtidos estão dentro do desvio experimental esperado. Entretanto, o mesmo não ocorreu com os ciclos subsequentes. Os ciclos 2 e 3 apresentaram comportamento semelhante entre si em todo o tempo de operação avaliado. É possível observar curvas menos acentuadas nestes ciclos quando comparado ao ciclo 1. Este comportamento indica uma melhora no comportamento das curvas de ruptura após o primeiro ciclo de adsorção/dessorção.

Os parâmetros calculados para as curvas de ruptura obtidas para avaliar os ciclos de adsorção/dessorção (TABELA 5.55) indicaram que, embora visualmente as curvas de ruptura obtidas para o ciclo 2 e 3 apresentassem distinção para a curva de ruptura obtida para a replicata experimental (FIGURA 5.52), os valores obtidos para os três ciclos estão dentro do desvio experimental esperado para a performance da curva de ruptura.

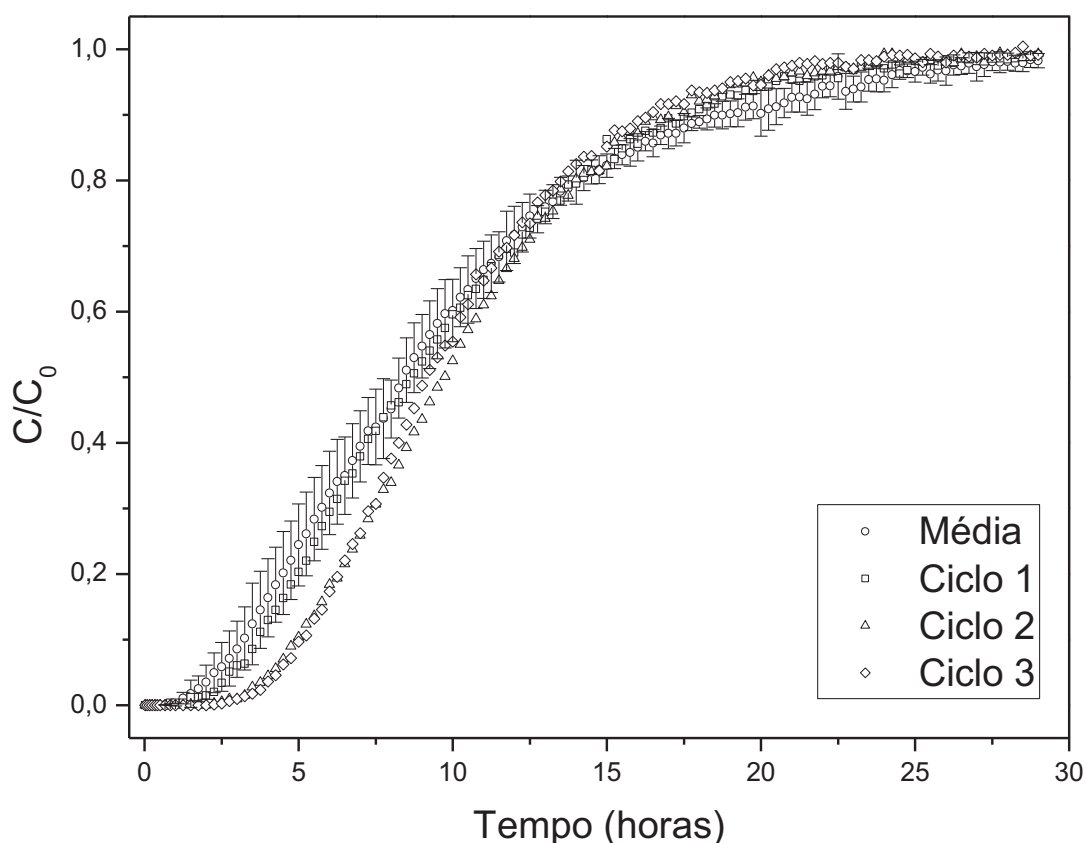
TABELA 5.55 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA AS CURVAS DE RUPTURA DOS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT.

	q <sub>leito</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	η (%)	t <sub>ruptura</sub> (horas)
Média	51,95 ± 2,92	75,21 ± 4,22	2,41 ± 0,58
Ciclo 1	51,17	74,00	2,75
Ciclo 2	54,38	78,66	4,25
Ciclo 3	52,92	76,55	4,50

A FIGURA 5.53 apresenta as curvas de eluição obtidas para os três ciclos de adsorção/dessorção bem como a curva de eluição obtida após o Ensaio 1 de adsorção, a qual foi obtida nas mesmas condições de eluição utilizada nos ciclos de adsorção/dessorção (T = 60 °C e pH = 10,0). É possível observar que as três curvas de eluição obtidas para os

ciclos de adsorção/dessorção apresentaram o mesmo perfil da curva obtida no Ensaio 1. Embora não tenha sido obtidas replicatas para determinar o desvio experimental das curvas de eluição, os resultados apresentados pela FIGURA 5.53 indicam baixo desvio experimental.

FIGURA 5.52 – CURVAS DE RUPTURA OBTIDAS PARA OS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT COMPARADAS COM A MÉDIA EXPERIMENTAL ( $m = 1$  g;  $Q = 5$  mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17,4$  mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $Z = 53$  cm, pH 2,1;  $T = 20$  °C).

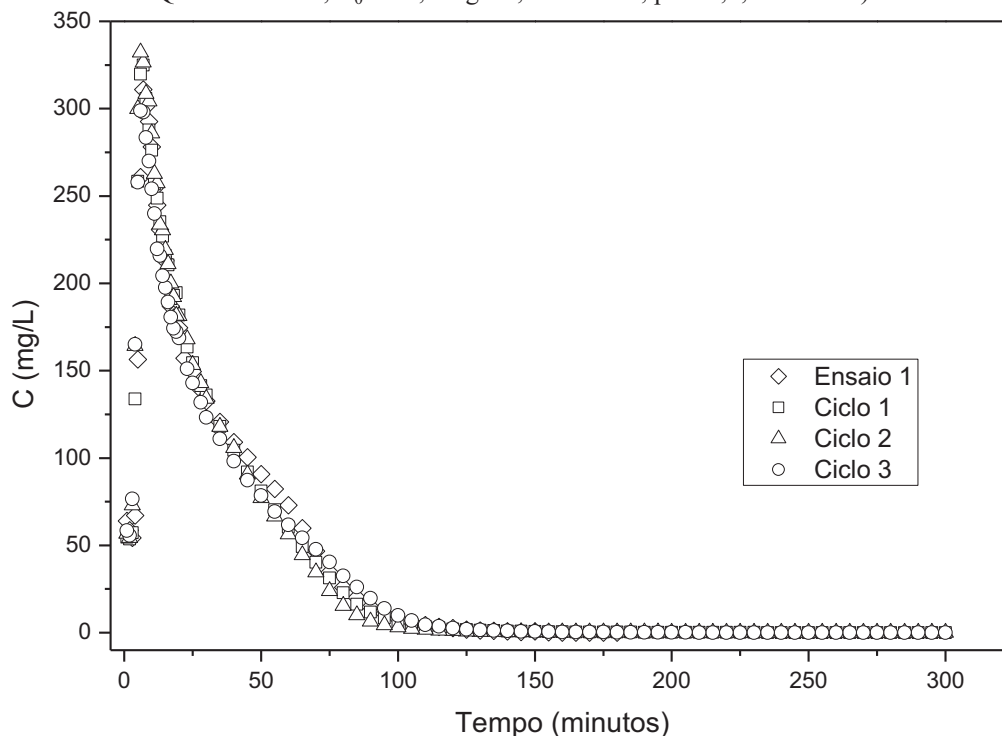


Os parâmetros calculados para a eluição nos ciclos de adsorção/dessorção (TABELA 5.56) indicaram pouca variação entre o Ensaio 1 e a eluição do primeiro ciclo. Contudo, foi possível observar uma redução na porcentagem de dessorção nos dois ciclos subsequentes. Contudo, esta redução foi de apenas 5% entre o primeiro e o terceiro ciclo.

TABELA 5.56 – PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ELUIÇÃO DO AT ADSORVIDO NO BIOSSORVENTE EM LEITO FIXO EM TRES CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.

	$q_{\text{dessorção}}$ (mg)	%dessorção (%)
Ensaio 1	48,58	94,22
Ciclo 1	48,49	94,76
Ciclo 2	47,48	87,32
Ciclo 3	47,54	89,84

FIGURA 5.53 – CURVAS DE ELUIÇÃO OBTIDAS PARA OS TRÊS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO AT COMPARADAS COM O OBTIDO NO ENSAIO 1 ( $m = 1$  g;  $Q = 5$  mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $C_0 = 17,4$  mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $Z = 53$  cm, pH 10,1;  $T = 60$  °C)..



Os resultados obtidos indicaram que o leito fixo empacotado com bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda mantém seu desempenho por pelo menos três ciclos de adsorção/dessorção do corante amarelo tartrazina, mantendo sua capacidade de regeneração dentro do desvio experimental esperado. Entretanto, a literatura geralmente reporta redução na capacidade do leito com o aumento do número de ciclos de adsorção/dessorção.

No trabalho desenvolvido por SINGH et al. (2017), foram avaliados três ciclos de adsorção/dessorção de Cr(IV) em colunas empacotadas com "graphene oxide aerogel", utilizando NaOH 1,0% como eluente. Os autores observaram uma redução da capacidade de adsorção do leito de 124,9 para 109,0 para 94,34 mg  $\text{g}^{-1}$ , para os ciclos 1, 2 e 3 respectivamente. Também foi observado um aumento na eficiência de eluição de 85,5 para 88,1 para 88,5%, para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Segundo os autores, estes resultados indicaram capacidade de adsorção "extraordinariamente ótima" nos três ciclos de adsorção/dessorção.

No trabalho apresentado por EL MESSAOUDI et al. (2016), a bioissorção do corante vermelho congo foi avaliada em coluna de adsorção empacotada com "jujube shell", sendo avaliado quatro ciclos de adsorção/dessorção. O eluente utilizado foi NaOH 0,1 N. Embora os autores não apresentaram os valores para a capacidade de adsorção do leito em cada um dos

ciclos, foi possível observar uma redução significativa da capacidade do leito através das curvas de ruptura. A redução da capacidade de adsorção do leito provavelmente ocorreu devido à redução da capacidade de eluição observada pelos autores (de 77,4, 65,1, 61,8 e 54,2%, para os ciclos 1, 2, 3 e 4, respectivamente). Como o corante não foi completamente removido na primeira eluição, alguns sítios ativos já estavam ocupados pelo adsorvato. Deste modo, a capacidade de remoção da curva de ruptura seguinte é reduzida pela menor quantidade de sítios ativos disponíveis.

Um biossorvente desenvolvido a partir de "tea waste", "maple leaves" e "mandarin peel" foi utilizado por ABDOLALI et al. (2017) para remover Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II). Foram avaliados três ciclos de adsorção/dessorção, utilizando HCl 0,1 M como eluente para os quatro adsorvatos. Os autores reportaram uma pequena redução na remoção dos quatro adsorvatos avaliados, sendo de aproximadamente 50% no terceiro ciclo. Contudo, a eficiência de dessorção reduziu, em média, de 50% para 25% para os quatro adsorvatos.

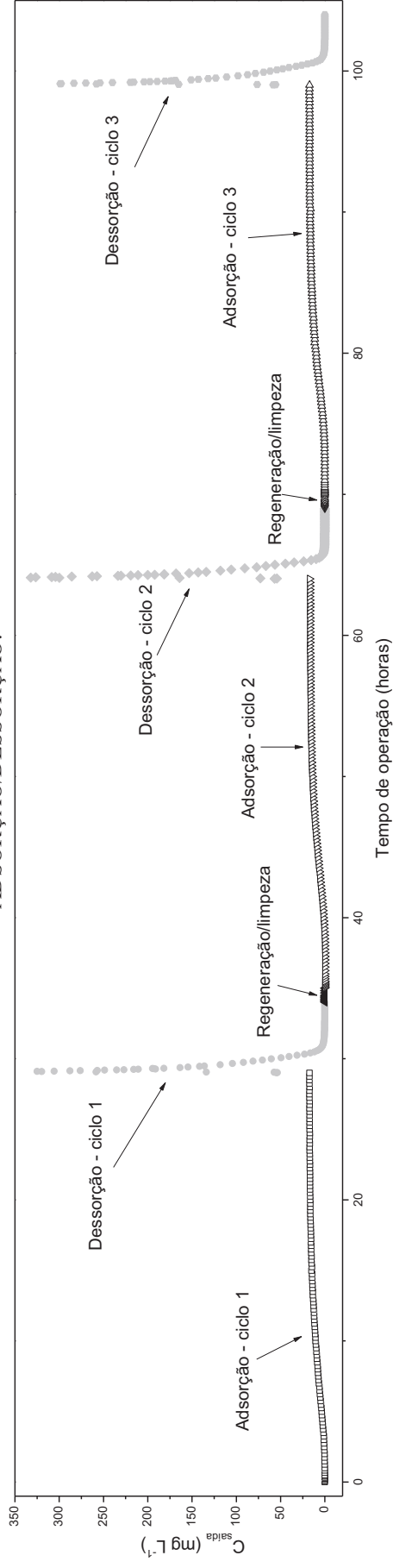
Os resultados reportados pela literatura indicam redução na capacidade do leito quando vários ciclos de adsorção e dessorção são aplicados. Neste sentido, o biossorvente obtido casulo do bicho-da-seda se apresenta como um biossorvente promissor, uma vez que a capacidade de regeneração do leito se manteve dentro do desvio experimental esperado para as curvas de ruptura, e foi observada uma pequena redução da capacidade de eluição do leito.

A FIGURA 5.54 apresenta o perfil de concentração na saída do leito durante o tempo de operação entre os três ciclos de adsorção/dessorção do amarelo tartrazina no biossorvente empacotado no leito fixo. O perfil de concentração se mantém equivalente durante os três ciclos avaliados, o que confirma a capacidade de reutilização do leito empacotado em pelo menos três ciclos de adsorção/dessorção.

O processo de regeneração e reuso de colunas de adsorção é importante no sentido em que determinará se o sistema é viável para a aplicação que está sendo proposta. Neste trabalho foram avaliadas as curvas de ruptura e de eluição do corante amarelo tartrazina em um biossorvente obtido a partir do casulo do bicho-da-seda. Os resultados obtidos indicaram que o sistema proposto pode ser utilizado em pelo menos três ciclos de adsorção/dessorção sem perda de eficiência significativa tanto para a adsorção do corante, como para a sua eluição.



FIGURA 5.54 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE AT NA SAÍDA DO LEITO EMPACOTADO COM BIOSORVENTE DURANTE OS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.



## 6 PUBLICAÇÕES

Parte dos resultados obtidos nesta tese foram submetidos a congressos e revistas científicas. Os trabalhos estão listados a seguir, seguindo ordem cronológica.

- Apresentação do trabalho “Remoção de corantes presentes em efluentes líquidos da indústria de alimentos, utilizando adsorção em leito fixo” em formato de *pôster* no *II Encontro do Programa de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná (EPEAL)*, realizado em Curitiba-PR, 2015, relacionado à proposta de trabalho da tese.
- Apresentação do trabalho "FULL CENTRAL COMPOSITE ROTATABLE DESIGN (CCRD) OPTIMIZATION FOR DYE REMOVAL BY ADSORPTION" em forma *oral* no *11º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, realizado em Aracaju-Sergipe, 2016.
- Apresentação do trabalho "ADSORÇÃO DO AMARELO TARTRAZINA EM BIOSSORVENTE - MODELAGEM CINÉTICA" em formato de *pôster* no *II Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos*, realizado em Curitiba-PR.
- Apresentação do trabalho "DESENVOLVIMENTO DE UMA INTERFACE GRÁFICA DE USUÁRIO PARA CINÉTICA DE ADSORÇÃO" em formato *pôster* no *XIV Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, realizado em Curitiba-PR, 2017.
- Apresentação do trabalho "AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO AJUSTE DE MODELOS CINÉTICOS EM BIOSSORÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO" em formato *pôster* no *XIV Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, realizado em Curitiba-PR, 2017.
- Apresentação do trabalho "CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO EM COLUNA DE LEITO FIXO" em formato *pôster* no *XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, realizado em Maringá-PR, em 2017.
- Apresentação do trabalho "STATISTICAL EVALUATION OF DYE DESORPTION - MIXED TWO AND THREE LEVELS DESIGN AND KINETIC MODELING" em forma *oral* no *12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, realizado em Gramado -Rio Grande do Sul, 2018.
- Aceite do artigo "*Statistical evaluation of models for sorption and desorption isotherms for barleys*" na revista *Acta Scientiarum. Technology*, 2017.

- Submissão do artigo "*Food dye biosorption: experimental and statistical modeling evaluation*".
- O artigo "*DEVELOPMENT OF USER-FRIENDLY GRAPHICAL INTERFACE FOR BATCH ADSORPTION ANALYSIS*" está sendo confeccionado.

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho a adsorção do amarelo tartrazina, um potencial agente poluidor de corpos receptores, foi estudada utilizando um bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda.

A partir de diversas metodologias, foi possível obter um bioissorvente em formato padronizado (circular) que pôde ser utilizado para os estudos de adsorção.

O bioissorvente foi caracterizado quanto a sua estabilidade térmica, indicando que é estável entre a temperatura ambiente e aproximadamente 200 °C.

O bioissorvente apresentou resultados superiores quando comparado com adsorventes comerciais, o que indicou o potencial de utilização.

Foi possível otimizar o pH da solução (2,1) e a velocidade de agitação (160 rpm) empregada no estudo da adsorção em batelada. Diferentes diâmetros de partícula foram avaliados, sendo considerado o diâmetro de 1,5 mm o com melhores resultados.

As cinéticas de adsorção do AT no bioissorvente foram obtidas em diferentes temperaturas, sendo que a análise estatística dos dados indicou que o tempo necessário para que o sistema atinja o reduz com o aumento da temperatura (de 36 para 8 horas).

O estudo de equilíbrio indicou uma maior capacidade do bioissorvente na menor temperatura estudada, com capacidade de adsorção do amarelo tartrazina próxima a 70 mg g<sup>-1</sup>. Observou-se também um aumento nos desvios experimentais em temperaturas elevadas.

O processo de dessorção foi avaliado, sendo obtido que alterar o pH do meio para condições básicas induzia a dessorção do corante. O aumento da temperatura (de 40 para 60 °C) favoreceu o processo de dessorção em batelada.

O estudo do fenômeno em leito fixo indicou um rendimento médio de 75%, com capacidade de adsorção no leito próximo a 50 mg g<sup>-1</sup>. O tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente no leito fixo apresentou grande influencia no formato da ZTM, que apresentou em média 49 mm de comprimento.

Em um avaliação geral do processo de adsorção e dessorção em leito fixo, foi possível reduzir o volume de efluente em aproximadamente 90% gerando ao final do processo, 10% do volume inicial de uma solução concentrada de AT em pH básico e 90% de efluente isento de AT em pH 2. Este resultado indica o grande potencial do bioissorvente para o tratamento de efluentes.

O bioissorvente foi avaliado quanto ao potencial de regeneração em leito fixo durante três ciclos de adsorção/dessorção. O bioissorvente manteve a capacidade adsorção/dessorção no terceiro ciclo (90%) muito próxima da obtida no primeiro ciclo (95%).

O modelo de Elovich foi o que melhor representou as cinéticas de adsorção em baixa concentração de AT, indicando um comportamento similar a reação química. Um novo modelo, que considera a adsorção similar a uma reação química de ordem  $n$ , para avaliar os dados de cinética de dessorção foi proposto, e apresentou alta capacidade de representar os dados experimentais.

O modelo que melhor representou as isotermas de equilíbrio obtidas foi o modelo de Freundlich, indicando a formação de mais de uma camada adsorvida.

O modelo de Yan foi o que melhor representou as curvas de ruptura, entretanto, foi o modelo de Bohart-Adams que conseguiu prever com maior precisão a capacidade do leito. O modelo de Wolborska conseguiu representar a faixa de baixa concentração das curvas de ruptura.

O bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda apresentou um grande potencial para a remoção do amarelo tartrazina, apresentando estabilidade, repetibilidade e alta capacidade de adsorção e dessorção, sendo que este bioissorvente foi obtido com poucas etapas de preparo. Utilizando colunas de leito fixo, foi possível tratar grandes volumes de água contaminada, obtendo ao final do processo, um volume final que representa 90% do volume inicial com água isenta do corante, que pode ser despejado em corpos receptores com uma correção de pH, 10% do volume inicial de uma solução concentrada de corante, que pode ser utilizada em outras indústrias, como a indústria têxtil por exemplo. O bioissorvente isento de corante pode ser reutilizado por pelo menos três vezes sem perder capacidade significativa de adsorção e dessorção.

## BIBLIOGRAFIA

ABDEL-KHALEK, M. A.; ABDEL RAHMAN, M. K.; FRANCIS, A. A. Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 319–327, 2016.

ABDOLALI, A. et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78–87, 2017.

AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. In: D.D. ELEY, H. P. AND P. B. W. B. T.-A. IN C. (Ed.). . [s.l.] Academic Press, 1970. v. Volume 21p. 1–49.

AHMAD, A A; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 15 mar. 2010.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactionson Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974.

AKBARI, A.; REMIGY, J. C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, n. 7, p. 601–609, 2002.

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 20–26, 2011.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, jan. 2004.

AL-DEGS, Y. S. et al. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1–3, p. 944–9, 15 jun. 2009.

ALTIOK, E. et al. Isolation of polyphenols from the extracts of olive leaves (*Olea europaea* L.) by adsorption on silk fibroin. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 342–348, 2008.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena ? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.

ANDERSON, T. W.; DARLING, D. A. A Test of Goodness of Fit. **Journal of the American Statistical Association**, v. 49, n. 268, p. 765–769, 1 dez. 1954.

ANDRADE, J. R. DE et al. Equilibrium and Thermodynamic Studies on Adsorption of Trivalent Chromium by Sericin-Alginate Particles Prepared from Bombyx Mori Cocoons. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 52, n. Iii, p. 169–174, 2016.

ANVISA. **Resolução - CNNPA nº 44, de 1977**. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm)>. Acesso em: 20 maio. 2015.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. **Drying Technology**, v. 24, n. 8, p. 917–930, 2006.

BAYÇIN, D. et al. Adsorption of Olive Leaf ( *Olea europaea* L .) Antioxidants on. **Society**, v. 55, p. 1236–1237, 2007.

BERG, C. VAN DEN; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: STEWART, G. F.; ROCKLAND, L. B. (Eds.). . **Water activity: Influences on food quality**. Academic P ed. New York: [s.n.]. p. 2–61.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523–544, 1920.

BOWEN, W. P.; JERMAN, J. C. Nonlinear regression using spreadsheets. **Trends in pharmacological sciences**, v. 16, n. 12, p. 413–417, 1995.

BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, v. 65, n. 3, p. 191–200, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Gases i n Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BULC, T. G.; OJSTRŠEK, A. The use of constructed wetland for dye-rich textile wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1–2, p. 76–82, 2008.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, R. P. Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection. **Sociological Methods & Research**, v. 33, n. 2, p. 261–304, 2004.

CALERO, M. et al. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 886–893, 2009.

CANTELI, A. M. D. et al. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LWT**

- **Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1025–1032, dez. 2014.

CANTELI, A. M. D. et al. **FULL CENTRAL COMPOSITE ROTATABLE DESIGN (CCRD) OPTIMIZATION FOR DYE REMOVAL BY ADSORPTION**11º Encontro Brasileiro de Adsorção. **Anais...**Aracaju - SE: 2016a

CANTELI, A. M. D. et al. **ADSORÇÃO DO AMARELO TARTRAZINA EM BIOSORVENTE : MODELAGEM CINÉTICA**II Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos. **Anais...**2016b

CANTELI, A. M. D.; VOLL, F. A. P.; SCHEER, A. D. P. **DESENVOLVIMENTO DE UMA INTERFACE GRÁFICA DE USUÁRIO PARA CINÉTICA DE ADSORÇÃO**XIV Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Anais...**2017

CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237–1247, 2011.

CHAN, L. S. et al. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 535–542, 2012.

CHATTERJEE, A.; SCHIEWER, S. Biosorption of Cadmium(II) Ions by Citrus Peels in a Packed Bed Column: Effect of Process Parameters and Comparison of Different Breakthrough Curve Models. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 9, p. 874–881, 2011.

CHEMICALBOOK. **ChemicalBook**. Disponível em: <[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB2219301.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2219301.htm)>. Acesso em: 11 abr. 2016.

CHEN, F.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Structure and physical properties of silkworm cocoons. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, n. 74, p. 2299–308, 2012.

CHEN, X. et al. Assessment of sericin biosorbent for selective dye removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 426–432, 2012.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 265, 1980.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1006–1012, 2010.

CIRIO, G. M. **Sericicultura no estado do paraná safra 2016/2017 - relat rio takii novembro - 2017**. [s.l: s.n.].

CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 573–580, 1987.

CONAMA. **Resolução n 357, 18 de março de 2005**. Disponível em: <RESOLUÇÃO No%0A 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005>. Acesso em: 15 fev. 2017.



CONAMA. **Resolução CONAMA 430/2011.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion, second ed.** 2. ed. London: OXFORD UNIVERSITY PRESS 1975, 1979.

CUNHA, R. M. DA. **ANÁLISES TÉCNICA E ENERGÉTICA DA SECAGEM COMBINADA NO PROCESSAMENTO DE CASULO DO BICHO-DA-SEDA DE *Bombyx mori* L.** [s.l.] Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, 2007.

DABROWSKI, A. Adsorption--from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. **Chemical Engineering Science**, v. 2, n. 1, p. 1–13, 1953.

DARDOURI, S.; SGHAIER, J. A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2017.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments : carotenoids , anthocyanins , and betalains-- characteristics , biosynthesis , processing , and stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173–289, 2000.

DEMARCHI, C. A.; CAMPOS, M.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan-Fe(III)- crosslinked: Batch and fixed-bed studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1350–1358, 2013.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 2012.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 5–22, 2000.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section USSR**, v. 55, p. 331–333, 1947.

EL MESSAOUDI, N. et al. Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 3848–3855, 2016.

EMILIANO, P. C. **Critérios de informação: como eles se comportam em diferentes modelos.** [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles: Includes Unit Operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall International, 1993.

GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008.

GIMENES, M. L. et al. Biosorption of copper(II) onto sericin powder derived from cocoons of the silkworm bombyx mori: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Transactions**, v. 49, n. ii, p. 205–210, 2016.

GOMES, E. M. et al. Parametric Analysis of a Heavy Metal Sorption Isotherm Based on Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

GRČIĆ, I. et al. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49–58, 2014.

GUIMARÃES, J. R.; GUEDES MANIERO, M.; NOGUEIRA DE ARAÚJO, R. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 110, p. 33–39, 2012.

GUPTA, V. K. et al. Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic acid grafted Ficus carica fiber: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 325–334, 2013.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 408–416, 2010a.

HADI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; MCKAY, G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 408–416, 2010b.

HALSEY, G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 1, p. 931–937, 1948.

HAN, R. et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 713–718, 2007a.

HAN, R. et al. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 1–2, p. 331–335, 2007b.

HAN, R. et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v. 245, n. 1–3, p. 284–297, 2009.

HANADA, Y.; WATANABE, J. K. **Manual de criação do bicho-da-seda**. Curitiba:

COCAMAR, 1986.

HARKINS, W. D.; JURA, G. The Decrease (  $\pi$  ) of Free Surface Energy (  $\gamma$  ) as a Basis for the Development of Equations for Adsorption Isotherms; and the Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 12, p. 112–113, 1944.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, n. 2–3, p. 249–255, 2004.

HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v. 9, n. 3, p. 276–282, 2013.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 33, p. 29–32, 1952.

HETHNAWI, A. et al. Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 389–404, 2017.

HETHNAWI, A. et al. Fixed-bed column studies of total organic carbon removal from industrial wastewater by use of diatomite decorated with polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 28–42, 2018.

HILL, A. V. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves. **The Journal of Physiology**, v. 40, p. iv–vii, 1910.

HO, Y.-S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004a.

HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115–2116, 2004b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, p. 332–340, 1998.

HUANG, X. et al. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 116–121, 2014.

HUTCHINS, R. A. New method simplifies design of activated carbon systems- bed depth service time analysis. **Chemical engineering**, v. 80, n. 19, p. 133–138, 1973.

IBRAHIM, G. P. S. et al. Bio-inspired, fouling resistant, tannic acid functionalized halloysite nanotube reinforced polysulfone loose nanofiltration hollow fiber membranes for efficient dye and salt separation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, n. July, p. 138–148, 2017.

INSERCO. **The International Sericultural Commission**. Disponível em: <<http://inserco.org/en/statistics>>. Acesso em: 3 jan. 2018.

JOVANOVIĆ, D. Physical adsorption of gases. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 235, n. 1, p. 1203–1213, 1969.

KABBOUT, R.; TAHA, S. Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials. **Physics Procedia**, v. 55, p. 437–444, 2014.

KALLEL, F. et al. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 279–288, 2016a.

KALLEL, F. et al. Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 30–43, 2016b.

KAVAND, M. et al. An improved film–pore–surface diffusion model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 330–342, 2018.

KIERNAN, J. A. Classification and naming of dyes, stains and uorochromes. **Biotechnic & Histochemistry**, v. 76, p. 261–278, 2001.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimized correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 23, p. 5819–5829, 2000.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3876–3886, 2001.

KUMAR, K. V. Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 564–567, 2007.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198–1202, 2006.

KUMAR, M. S.; SONAWANE, S. H.; PANDIT, A. B. Degradation of methylene blue dye in aqueous solution using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation processes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, n. September, p. 288–295, 2017.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327–336, 2014.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering**

**Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LI, M. et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: Competition and enhancement mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 219–228, 2017.

LIANG, K. et al. Microstructural change of degummed Bombyx mori silk: An in situ stretching wide-angle X-ray-scattering study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 99–104, 2013.

LILLIEFORS, H. W. On the Kolmogorov-Smirnov Test for the Exponential Distribution with Mean Unknown. **Journal of the American Statistical Association**, v. 64, n. 325, p. 387–389, 1 mar. 1969.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIN, X. et al. Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 222–231, 2017.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

LOPES, T. et al. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin e alginate blend : evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1470–1478, 2016.

MALEKBALA, M. R. et al. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 369–377, 2015.

MATA, Y. N. et al. Optimization of the continuous biosorption of copper with sugar-beet pectin gels. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1737–1743, 2009.

MCKAY, G. et al. Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 236–247, 2014.

MENDONÇA, P. H. J.; ARAUJO, I. DA C. Custos e Lucros no Processo Produtivo da Sericicultura. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento.**, v. 13, p. 278–287, 2017.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 243–248, 2007.



MO, J. H. et al. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 429–434, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MORSHEDI, D. et al. Using protein nanofibrils to remove azo dyes from aqueous solution by the coagulation process. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 112, p. 245–254, 2013.

MUTHUKUMAR, M.; SARGUNAMANI, D.; SELVAKUMAR, N. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 2, p. 151–158, 2005.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. Electronic: John Wiley & Sons, 1999.

NAGY, B. et al. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3569–S3579, 2017.

NAVARRO, A. E. et al. Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 405–411, 2008.

NEBAGHE, K. C. et al. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, p. 188–194, 2016.

NJIKAM, E.; SCHIEWER, S. Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213–214, p. 242–248, 2012.

OLADOJA, N. A. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, n. August, p. 1–13, 2015.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III. The isotherm. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 65, n. 12, p. 419–421, dez. 1946.

PAUL GUIN, J.; BHARDWAJ, Y. K.; VARSHNEY, L. Mineralization and biodegradability enhancement of Methyl Orange dye by an effective advanced oxidation process. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 122, n. February 2016, p. 153–157, 2017.

PÉREZ-RIGUEIRO, J. et al. Silkworm Silk as an Engineering Material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 2439–2447, 1998.

PETRINIĆ, I. et al. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 512–518, 2007.

PRIGIONE, V. et al. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2911–2920, 2008.

QIAN, W. et al. Computational simulations of breakthrough curves in cAMP adsorption

processes in ion-exchange bed under hydrodynamic flow. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 424–434, 2012.

QIAO, S. et al. An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, p. 218–225, 2009.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMRAKHIANI, L.; MAJUMDER, R.; KHOWALA, S. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: Surface characterization and mechanism of biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1060–1068, 2011.

REDLICH, O.; PETERSON, D. A useful adsorption isotherm. **Journal Physic Chemical**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1959.

RÊGO, T. V. et al. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 27–33, 2013.

RINGOT, D. et al. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1812–1821, 2007.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1138–1142, 2016.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2. ed. Campinas: [s.n.].

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Phys. Chem. USSR**, v. 1, p. 554, 1934.

RONALDO, P.; HOLANDA, H. DE; FARIAS, S. Propriedades Físicas E Secagem De Casulos Do Bicho-Da-Seda Em Leito Fixo: Uma Investigação Teórica E Experimental Physical Properties and Drying of Silkworm Cocoons in Fixed Bed: a Theoretical and Experimental Investigation. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 6, n. 2, p. 101–114, 2004.

ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1213–1222, 2009.

ROYER, B. et al. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 366–374, 2010.

RUSSO, M. E. et al. Adsorption of acid dyes on fungal biomass: Equilibrium and kinetics characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 537–545, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

SAHOO, S.; TOH, S. L.; GOH, J. C. H. A bFGF-releasing silk/PLGA-based biohybrid scaffold for ligament/tendon tissue engineering using mesenchymal progenitor cells. **Biomaterials**, v. 31, n. 11, p. 2990–2998, 2010.

SARKAR, M.; MAJUMDAR, P. Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 376–387, 2011.

SCHEER, A. D. P. **Desenvolvimento de um Sistema para ção para Avaliação da Separação de Misturas Liquidadas**. 223 f.: Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais - Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SEADER, D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2. ed. [s.l.] Wiley & Sons, 2006. v. 1

SERBEZOV, A.; SOTIRCHOS, S. V. Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: application to pressure swing adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 23, p. 5647–5666, 1999.

SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310–331, 2013.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Elsevier Science, 1992.

SILVA, V. R. et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the biosorption of Bordeaux S dye by sericin powder derived from cocoons of the silkworm *Bombyx mori*. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 11, p. 5119–5129, 2015a.

SILVA, V. R. et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the biosorption of Bordeaux S dye by sericin powder derived from cocoons of the silkworm *Bombyx mori*. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–11, 9 jan. 2015b.

SILVA, T. L. DA. **DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE PARTÍCULAS À BASE DE BLENDA ENTRE SERICINA E ALGINATO PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2016.

SILVA, T. L. DA et al. Metallic Affinity of Toxic and Noble Metals by Particles Produced from Sericin, Alginate and Poly- ( Ethylene Glycol ). **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 56, p. 1903–1908, 2017.

SILVEIRA, M. H. L. et al. Supercritical carbon dioxide combined with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and ethanol for the pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 192, p. 389–396, 2015.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 603–619, 1985.



SINGH, D. K. et al. Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr(VI) from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, n. June, p. 150–158, 2017.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 332, n. 1, p. 50–56, 2009.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490, 1948.

SLIMANI, R. et al. Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1578–1587, 2014.

SMITH, S. E. The Sorption of Water Vapor by High Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 646–651, mar. 1947.

SOTELO, J. L. et al. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: PH influence and desorption studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 102–113, 2013.

SPIESS, A.-N.; NEUMEYER, N. An evaluation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach. **BMC pharmacology**, v. 10, p. 6, 2010.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1603–1613, 2008.

SUBBAIAH, M. V.; KIM, D. S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 109–117, 2016.

SZYGUŁA, A. et al. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 330, n. 2–3, p. 219–226, 2008.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. **Acta Physicochim URSS**, v. 12, n. 1, p. 217–222, 1940.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, n. 3, p. 252–264, 2007.

TOTH, J. State equations of the solid–gas interface layers. **Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae**, v. 69, p. 311–328, 1971.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TSUKADA, M. Thermal decomposition behavior of sericin cocoon. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, n. 2, p. 543–554, 1978.

VARGAS, A. M. M. et al. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 243–250, 2012.

VARGAS, A. M. M.; MARTINS, A. C.; ALMEIDA, V. C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 173–179, 2012.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011.

VASQUES, E. D. C. et al. Modelling studies by adsorption for the removal of sunset yellow azo dye present in effluent from a soft drink plant. **Environmental technology**, v. 35, n. 9–12, p. 1532–40, 2014.

VIEIRA, B. R. C. et al. Arsenic removal from water using iron-coated seaweeds. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 224–233, 2017.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: Batch and column studies. **Separation and Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53–59, 2005.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Copper desorption from *Gelidium* algal biomass. **Water Research**, v. 41, n. 7, p. 1569–1579, 2007.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 297–306, 2003.

WALSH, S.; DIAMOND, D. Non-linear curve fitting using Microsoft excel solver. **Talanta**, v. 42, n. 4, p. 561–572, 1995.

WANG, W. et al. Investigating coagulation behavior of chitosan with different Al species dual-coagulants in dye wastewater treatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 423–430, 2017.

WANG, W.; LI, M.; ZENG, Q. Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: Experiments and models fitting and evaluating. **Separation and Purification Technology**, v. 149, n. 5, p. 16–23, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEBER JR., W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: **Chemistry for Protection of the Environment**. 455-492: Elsevier, 1986. v. 29p. 455–492.

WOLBORSKA, A. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. **Water Research**, v. 23, n. 1, p. 85–91, 1989.

WOOD, G. O.; MOYER, E. S. A review of the Wheeler Equation and Comparioson of Its Applications to Organic Vapor Respirator Cartridge Breakthrough Data. **Am. Ind. Hyg Associ. J.**, v. 50, n. 8, p. 400–407, 1989.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.

XIAO, S. et al. Effective removal of dyes from aqueous solution using ultrafine silk fibroin powder. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 2, p. 574–581, 2014.

XUE, F. et al. Simulation of Cefoselis Hydrochloride Adsorption on Macroporous Resin in a Fixed-Bed Column Using Orthogonal Collocation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2017.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **Am Ind Hyg Assoc J.**, v. 45, n. 8, p. 509–16, 1984.

YU, F. et al. Biosorbents based on agricultural wastes for ionic liquid removal: An approach to agricultural wastes management. **Chemosphere**, v. 165, p. 94–99, 2016.

ZHAN, Y. et al. Design of durable and efficient poly(arylene ether nitrile)/bioinspired polydopamine coated graphene oxide nanofibrous composite membrane for anionic dyes separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, n. July 2017, p. 132–145, 2018.

ZHANG, J. et al. Mechanical properties and structure of silkworm cocoons: A comparative study of Bombyx mori, Antheraea assamensis, Antheraea pernyi and Antheraea mylitta silkworm cocoons. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 6, p. 3206–3213, 2013a.

ZHANG, W. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 429–436, 2011.

ZHANG, X. N. et al. Comparison of Linear and Nonlinear Regressive Analysis in Estimating the Thomas Model Parameters for Anionic Dye Adsorption onto CPB Modified Peanut Husk in Fixed-Bed Column. **Advanced Materials Research**, v. 781–784, p. 2179–2183, 2013b.

ZHAO, B. et al. Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 40–45, 2014.

## APÊNDICE 1 – MANIPULAÇÕES LOGARÍTMICAS

Provar que:

$$\frac{\exp(A)}{\exp(A) + \exp(B)} = \frac{1}{1 + \exp(B - A)}$$

onde A e B números reais.

Pelo termo à esquerda:

$$\frac{\exp(A)}{\exp(A) + \exp(B)} =$$

Colocando  $\exp(A)$  em evidencia no denominador

$$\frac{\exp(A)}{\exp(A) \left(1 + \frac{\exp(B)}{\exp(A)}\right)} =$$

Utilizando propriedade de divisão de potencia de mesma base:

$$\frac{\exp(A)}{\exp(A) (1 + \exp(B - A))} =$$

Para qualquer  $\exp(A) \neq 0$ , a equação pode ser simplificada:

$$\frac{1}{1 + \exp(B - A)}$$

Portanto,

$$\frac{\exp(A)}{\exp(A) + \exp(B)} = \frac{1}{1 + \exp(B - A)}$$

A solução é semelhante partindo do termo à direita.

## APÊNDICE 2 – OBTENÇÃO DO MODELO "BED DEPTH SERVICE TIME" (BDST)

A Equação 26 é apresentada neste apêndice como Equação 01.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA}C_0t)}{\exp(k_{BA}C_0t) + \exp\left(\frac{k_{BA}N_0Z}{u}\right)} \quad (01)$$

Fazendo com que  $A = k_{BA}C_0t$  e  $B = \frac{k_{BA}N_0Z}{u}$ , a Equação 01 se torna:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(A)}{\exp(A) + \exp(B)} \quad (02)$$

Invertendo a Equação 02 (desde que  $\exp(A) \neq 0$ ), obtém-se:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{\exp(A) + \exp(B)}{\exp(A)} \quad (03)$$

Multiplicando a Equação 03 por  $\exp(A)$ ,

$$\frac{\exp(A)C_0}{C} = \exp(A) + \exp(B) \quad (04)$$

Agrupando os termos  $\exp(A)$ ,

$$\exp(A) \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) = \exp(B) \quad (05)$$

Multiplicando novamente ambos os lados por  $\exp(A)$ ,

$$\left( \frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{\exp(B)}{\exp(A)} \quad (06)$$

Aplicando  $\ln$  em ambos os lados da Equação 06,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left(\frac{\exp(B)}{\exp(A)}\right) \quad (07)$$

Simplificando o lado esquerdo da Equação 07 e aplicando propriedade de logaritmos,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = B - A \quad (08)$$

Substituindo as relação de A e B na Equação 08,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA}N_0Z}{u} - k_{BA}C_0t \quad (09)$$

Isolando  $t$ , obtém-se o modelo de BDST:

$$t = \frac{N_0Z}{C_0u} - \frac{1}{k_{BDST}C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (10)$$

### APÊNDICE 3 – DEDUÇÃO DO MODELO DE ORDEM $n$ PARA CINÉTICA DE DESSORÇÃO

O modelo proposto de ordem  $n$  é representado pela Equação 01.

$$\frac{dq}{dt} = -k_n q^n \quad (01)$$

A Equação 01 pode ser reescrita como na Equação 02.

$$q^{-n} dq = -k_n dt \quad (02)$$

Aplicando os seguintes limites de integração a Equação 02 torna-se (Equação 03):

- $t = t \rightarrow q = q_{d,t}$
- $t = 0 \rightarrow q = q_0$

$$\int_{q_0}^{q_{d,t}} q^{-n} dq = \int_0^t -k_n dt \quad (03)$$

Admitindo que  $k_n$  é constante, o lado direito da Equação 03 é integrado diretamente. No lado direito, é necessário utilizar a seguinte relação,

$$\int x^n = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

que é válida somente para valores  $n > 1$ . Deste modo,

$$\frac{q_{d,t}^{1-n}}{1-n} - \frac{q_0^{1-n}}{1-n} = -k_n t \quad (04)$$

Isolando a concentração de adsorvato na fase sólida no tempo  $t$ , obtemos a Equação analítica do modelo de cinética de dessorção ordem  $n$  (Equação 05).

$$q_{d,t} = [q_0^{(1-n)} - (1-n)k_n t]^{(1/1-n)} \quad (05)$$

Como  $q_0^{(1-n)} = q_0^{-(n-1)} = \frac{1}{q_0^{(n-1)}}$  e  $\frac{1}{1-n} = \frac{-1}{n-1}$ , a Equação 05 torna-se:

$$q_{d,t} = \left[ \frac{1}{q_0^{(n-1)}} + (n-1)k_n t \right]^{(\frac{-1}{n-1})} \quad (06)$$

Rearranjando,

$$q_{d,t} = \left[ \frac{1 + q_0^{(n-1)}(n-1)k_n t}{q_0^{(n-1)}} \right]^{(\frac{-1}{n-1})} \quad (07)$$

Aplicando regra de expoentes,

$$q_{d,t} = \frac{[q_0^{(n-1)}]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}}{[1 + q_0^{(n-1)}(n-1)k_n t]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}} \quad (08)$$

Simplificando, obtemos a Equação 09, que é o modelo de cinética de dessorção de ordem  $n$ .

$$q_{d,t} = \frac{q_0}{[1 + q_0^{(n-1)}(n-1)k_n t]^{1/n-1}} \quad (09)$$

onde  $q_0$  é a concentração inicial de adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_n$  é a constante de transferência de massa ( $\text{g}^{n-1} \text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$ ) e  $n$  é a ordem de dessorção (adimensional).



## APÊNDICE 4 – AVALIAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO AMARELO TARTRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA.

A FIGURA 1 apresenta o espectro de varredura de comprimento de onda do AT. É possível verificar a presença de dois picos característicos: em 258 nm e 427 nm. Para obter a curva de calibração, foi escolhido o comprimento de onda de 427 nm devido a este ponto estar na faixa visível de espectro referente a cor amarela, cor característica do corante AT.

FIGURA 1 – ESPECTRO DE VARREDURA DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA.

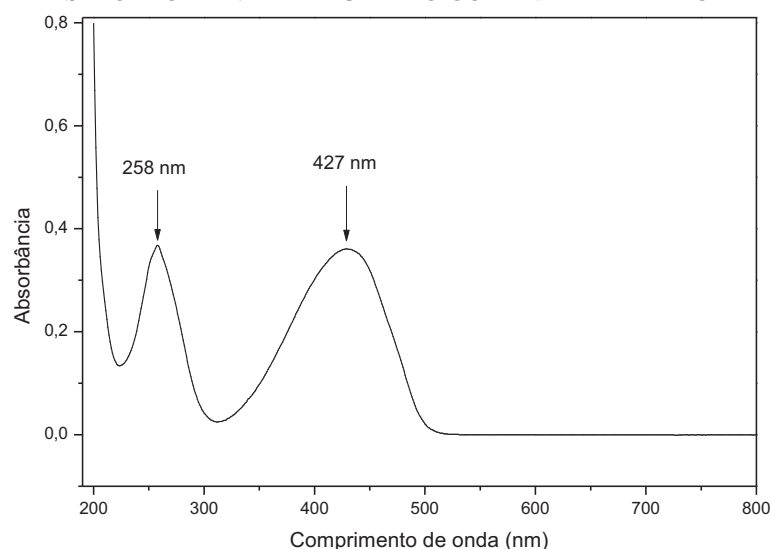


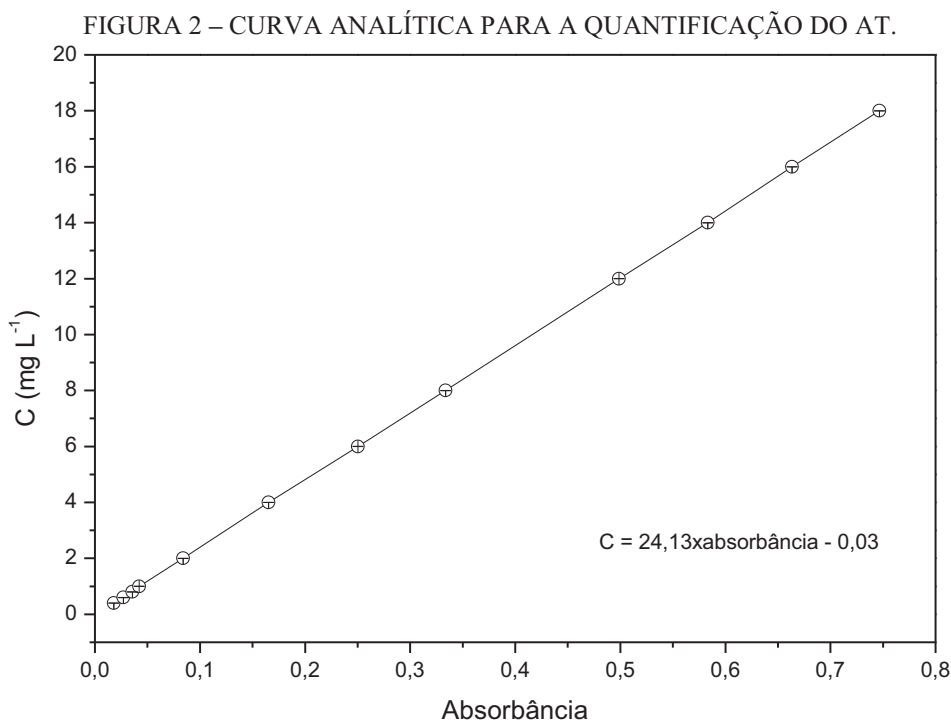
TABELA 1 – DADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AT.

C (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância média	Desvio padrão	Erro da média	C (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância média	Desvio padrão	Erro da média
0,2	0,0100	0,0017	0,0009	8	0,3337	0,0057	0,0028
0,4	0,0180	0,0026	0,0013	10	0,4133	0,0021	0,0010
0,6	0,0270	0,0026	0,0013	12	0,4987	0,0021	0,0010
0,8	0,0357	0,0025	0,0013	14	0,5833	0,0045	0,0022
1	0,0420	0,0017	0,0009	15	0,6233	0,0012	0,0006
2	0,0840	0,0040	0,0020	16	0,6633	0,0023	0,0011
4	0,1653	0,0015	0,0008	18	0,7467	0,0047	0,0024
5	0,2070	0,0030	0,0015	20	0,8293	0,0067	0,0033
6	0,2503	0,0025	0,0013	25	1,0377	0,0096	0,0048

NOTA: dados calculados com 95% de confiança.

A curva de calibração foi obtida entre concentrações de 0,2 e 25 mg L<sup>-1</sup>, como apresentado na TABELA 1. Para evitar a perda de linearidade necessária para que a lei de Beer seja respeitada, os pontos de 0,2, 20 e 25 mg L<sup>-1</sup> não foram utilizados para o ajuste da curva de calibração. Os pontos de 5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup> foram utilizados para validação externa, e também não foram utilizados para o ajuste da curva de calibração.

A FIGURA 2 apresenta a curva de calibração obtida para o AT. Como pode ser observado, o comportamento da curva analítica é linear, o que é comprovado pelo valor elevado do coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99999$ ) e do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{\text{ajustado}} = 0,99998$ ). Os dados foram submetidos ao teste de ANOVA, que indicou que a regressão foi significativa ( $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ , com 95% de confiança). Os resíduos foram considerados com média igual a zero e com comportamento normal (95% de confiança).



Para atestar a validade da curva de calibração, foi realizada uma calibração externa com os pontos de 5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>. Os valores preditos e experimentais estão apresentados na TABELA 2, bem como o coeficiente de variação (Equação 01).

TABELA 2 – VALIDAÇÃO EXTERNA DA CURVA ANALÍTICA DO AT.

C (mg L <sup>-1</sup> )	$\bar{C}_{\text{predita}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	DP	CV (%)
5	4,96	0,07	1,46
10	9,94	0,05	0,51
15	15,01	0,03	0,19

$$CV(\%) = \frac{100 \times DP}{C_{\text{média}}} \quad (01)$$

Como pode ser observado, o coeficiente de variação foi baixo para as três concentrações obtidas (menor do que 2%). Como a curva analítica obtida foi capaz de

predizer, com desvio menor que 2%, a concentração do AT em 5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>, a curva foi considerada como válida para predizer a concentração de AT em solução aquosa na faixa entre 0,4 e 18 mg L<sup>-1</sup>.

Para verificar a continuidade da resposta da curva de calibração, a concentração nestas três condições foi monitorada em todas as vezes que solução do corante foi preparada. O maior coeficiente de variação foi de 1,51%, o que indica a boa predição da técnica espectrofotométrica utilizada.

Em função destes resultados, definiu-se que a metodologia de quantificação do Amarelo Tartrazina é adequada entre 0,4 e 18 mg L<sup>-1</sup>.

## APÊNDICE 5 – CAVS/batch adsorption

### BASE TEÓRICA

Nesta seção, são apresentadas as funções utilizadas para desenvolver a rotina de regressão, o método utilizado para análise estatística dos dados bem como o ajuste dos modelos aos dados experimentais. Maiores informações sobre as funções intrínsecas ao Matlab abaixo citadas podem ser encontradas no seguinte endereço: [www.mathworks.com/help](http://www.mathworks.com/help).

#### *Avaliação estatística dos dados experimentais*

Nos casos onde é possível obter replicatas experimentais verdadeiras para cada ponto experimental, é possível avaliar a qualidade das replicações experimentais bem como determinar o tempo de equilíbrio (cinéticas) e a saturação do adsorvente (isotermas).

A qualidade das replicações é avaliada através do cálculo da média experimental (Equação 01), do desvio padrão (Equação 02), do erro da média (Equação 03) e do intervalo de confiança da média (Equação 04 e 05).

$$\bar{X} = \frac{\sum_i^n X_i}{n_{rep}} \quad (01)$$

$$s = \frac{\sqrt{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}}{n_{rep} - 1} \quad (02)$$

$$Erro\ da\ média = t_{student(n_{rep}-1), \alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n_{rep}}} \quad (03)$$

$$Limite\ inferior = \bar{X} - Erro\ da\ média \quad (04)$$

$$Limite\ superior = \bar{X} + Erro\ da\ média \quad (05)$$

onde  $X_i$  é o valor experimental,  $n_{rep}$  é o número de replicatas experimentais,  $\bar{X}$  é a média experimental,  $s$  é o desvio padrão e  $t_{student(n-1), \alpha/2}$  é o valor tabulado de  $t$  de Student.

Para verificar se o equilíbrio foi atingido ou se o adsorvente foi saturado, o programa utiliza análise de variância balanceada (“anova1.m”) seguido do teste de comparação múltipla (“multicompare.m”). A ANOVA balanceada requer o mesmo número de replicações para cada ponto experimental. Este teste é realizado com 5% de significância. A ANOVA testa a

hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais entre si, onde as hipóteses são:

$H_0$ : as médias são iguais;

$H_1$ : pelo menos uma das médias é diferente das demais.

Se  $F_{calculado} > F_{crítico}$ , a hipótese  $H_0$  é rejeitada e o teste de ANOVA indica que pelo menos uma das médias é diferente das demais (95% de confiança). Para determinar quais amostras são diferentes entre si, um teste de comparação múltipla é necessário. CAVS/batch adsorption fornece cinco testes de comparação múltipla: Critério honesto da diferença de Tukey (Tukey-Kramer); Método Bonferroni (Bonferroni); Abordagem de Dunn e Sidák (Dunn-Sidak); Procedimento de Scheffé (Scheffe); e o procedimento de diferença menos significativa de Fisher (Fischer). Estes cinco testes são funções nativas do Matlab. O teste de comparação múltipla compara todas as médias entre si com 5% de significância. As hipóteses são:

$H_0$ : as médias são iguais;

$H_1$ : as médias são diferentes.

Se o valor teórico é maior do que o calor calculado, a hipótese nula é aceita e o par de médias é considerado estatisticamente igual. Caso o valor teórico seja menor do que o valor calculado, o par de medias é considerado diferente entre si (95% de confiança).

Para determinar o tempo de equilíbrio, um tempo de contato infinito ( $t_\infty$ ) é necessário. O tempo de equilíbrio será o menor tempo em que a média experimental for considerada igual ao  $t_\infty$ . Saber o tempo de equilíbrio é importante para: *i*) garantir que as isotermas sejam obtidas em condições de equilíbrio e; *ii*) evitar que os dados de cinética sejam avaliados em uma região limitada ou extrapolada (TRAN et al., 2017). O mesmo princípio pode ser utilizado para verificar a saturação do adsorvente.

#### *Determinação do tempo de equilíbrio para dados sem replicação*

Para determinar se a cinética atingiu o equilíbrio quando não existem replicações, pode-se utilizar uma abordagem da primeira derivada. A primeira derivada é calculada utilizando uma rotina desenvolvida por Scott McKinney (2010) (disponível em: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/28920-derivative?focused=5169606&tab=function>). Esta rotina altera e adapta a rotina intrínseca do Matlab “diff.m”. A

alteração proposta estima a derivada no mesmo ponto em  $X$ , ao invés de estimar o valor da derivada entre dois pontos subsequentes que a função “diff” utiliza.

A estimação da primeira derivada indica a taxa na qual a adsorção acontece. Um valor de derivada próximo a zero indica que o equilíbrio está próximo. Esta avaliação pode evitar erros de interpretação quando o valor de  $q_t$  é alto, o que pode ocorrer quando a determinação do tempo de equilíbrio é feita apenas visualmente. A primeira derivada é aplicada na equação do balanço de massa de um reator em batelada (Equação 06). Esta abordagem está disponível para dados com e sem replicação, entretanto é recomendável utilizar apenas quando não existem replicações experimentais disponíveis, pois esta abordagem não tem nenhuma inferência estatística.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (06)$$

## AJUSTE DOS MODELOS

Todos os modelos cinéticos e de equilíbrio são ajustados utilizando a mesma rotina de regressão.

### *Modelos de reação - cinética de adsorção*

Os principais modelos utilizados para descrever cinética de adsorção estão disponíveis na TABELA 1. Embora o uso do modelo de Avrami tenha sido criticado por OLADOJA (2015), este modelo foi incluído no CAVS/batch adsorption para verificar se a equação é plausível para dados de cinética de adsorção, ou se os bons resultados obtidos por alguns autores utilizando este modelo ocorreu devido ao maior número de parâmetros do modelo. Nas simulações realizadas durante o desenvolvimento do programa, o modelo de Avrami geralmente foi ranqueado como o menos provável de ser uma boa representação dos dados experimentais e falhou em algumas ocasiões em alguns dos testes estatísticos.

O modelo Pseudo  $n$ -ordem precisa de um valor de  $n$  pré-estabelecido para o modelo ser ajustado aos dados. Caso a ordem escolhida seja 2, o modelo se torna o modelo de Pseudo segunda-ordem. O valor de  $n$  tem de ser maior do que 1 ( $n > 1$ ), o que ocorre devido ao método de integração utilizado.

TABELA 1 – MODELOS REACIONAIS CINÉTICOS DISPONÍVEIS PARA AJUSTAR DADOS EXPERIMENTAIS.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Pseudo primeira-ordem</i>	$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$ (07)	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_1$ (min <sup>-1</sup> )	LAGERGREN (1898)
<i>Pseudo segunda-ordem</i>	$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t}$ (08)	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	BLANCHARD, MAUNAYE e MARTIN (1984)
<i>Elovich</i>	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ (09)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	AHARONI e TOMPKINS (1970)
<i>Elovich simplificado</i>	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$ (10)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	CHIEN e CLAYTON (1980)
<i>Avrami</i>	$q_t = q_{Av}(1 - \exp(-k_{Av} t)^{n_{Av}})$ (11)	$q_{Av}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_{Av}$ (min <sup>-1</sup> ) $n_{Av}$ (adimensional)	OLADOJA (2015)
<i>Pseudo n-ordem</i>	$q_t = q_n \left( 1 - \left( \frac{1}{1 + k_n(n-1)q_n^{n-1}t} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right)$ (12)	$q_n$ (mg g <sup>-1</sup> ) $k_n$ (g <sup>n-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $n$ (adimensional)	LARGITTE e PASQUIER (2016)

### Modelos de difusão

Os modelos de difusão representam um conjunto de modelos que fazem maiores pressupostos fenomenológicos do que os modelos de reação. Entretanto, sua validade geralmente é limitada a pequenos tempos de contato entre adsorvente e adsorvato e possivelmente não representem bem o processo como um todo. Os modelos de Crank e Weber e Morris (TABELA 2) são os mais utilizados quando se avalia mecanismo de adsorção em trabalhos de tratamento de efluentes líquidos.

TABELA 2 – MODELOS DE DIFUSÃO DISPONÍVEIS PARA AJUSTAR DADOS EXPERIMENTAIS.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Crank</i>	$q_t = q_{Cr} \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n_c=1}^{\infty} \frac{1}{n_c^2} \exp\left(\frac{-D_c n_c^2 \pi^2 t}{R_p^2}\right) \right\}$ (13)	$D_c$ (mm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ) $q_{Cr}$ (mg g <sup>-1</sup> )	CRANK (1979)
<i>Weber-Morris</i>	$q_t = k_{WM} \sqrt{t} + B$ (14)	$k_{WM}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ) $B$ (mg g <sup>-1</sup> )	WEBER e MORRIS (1963)

NOTA:  $R_p$  é o raio da partícula (mm).

Para ajustar o modelo de Crank, CAVS/batch adsorption calcula dez equações como modelos independentes (de  $n_c = 1$  até 10). O usuário deve decidir em qual destes termos a série deve ser truncada.

### Modelos de reação - cinética de dessorção

Em casos onde as cinéticas de dessorção foram obtidas, alguns modelos também estão disponíveis. Os modelos de dessorção, obtidos com base nos modelos de adsorção, estão descritos na TABELA 3. O desenvolvimento do modelo de Pseudo n-ordem está apresentado no APÊNDICE 3.

TABELA 3 – MODELOS DISPONÍVEIS PARA AJUSTAR DADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DE DESSORÇÃO EM BATELADA.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Pseudo zero-ordem</i>	$q_{d,t} = q_0 - k_0 t$	(15) $k_0$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	(NJIKAM; SCHIEWER, 2012)
<i>Pseudo primeira-ordem</i>	$q_{d,t} = \frac{q_0}{\exp(k_1 t)}$	(16) $k_1$ (min <sup>-1</sup> ) $q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	(NJIKAM; SCHIEWER, 2012)
<i>Pseudo segunda-ordem</i>	$q_{d,t} = \frac{q_0}{1 + k_2 q_0 t}$	(17) $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) $q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	(NJIKAM; SCHIEWER, 2012)
<i>Pseudo n-ordem</i>	$q_{d,t} = \frac{q_0}{[1 + q_0^{(n_{order}-1)}(n_{order} - 1)k_n t]^{1/n_{order}-1}}$	(18) $k_n$ (g <sup>n-1</sup> mg <sup>1-n</sup> min <sup>-1</sup> ) $q_0$ (mg g <sup>-1</sup> ) $n_{order}$ (adimensional)	*
<i>Weber-Morris</i>	$q_{d,t} = B_d - k_{WM,d} \sqrt{t}$	(19) $k_{WM,d}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ) $B$ (mg g <sup>-1</sup> )	*

NOTA: O modelo e Pseudo n-ordem foi desenvolvido nesta tese. A alteração proposta para o modelo de Weber-Morris para dados de dessorção foi proposta nesta tese.

### Modelos de Equilíbrio

Dez modelos com onze equações foram selecionados na literatura para avaliar dados de equilíbrio de adsorção (TABELA 4). Estes modelos são alguns dos mais utilizados em trabalhos de tratamento de efluentes por adsorção.



TABELA 4 – MODELOS DE EQUILÍBRIO (ISOTERMAS) DISPONÍVEIS NO CAVS/batch adsorption.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
Dois parâmetros			
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	$q_{eq} = q_{DR} \exp \left[ -K_{DR} \exp \left[ -K_{DR} \left( RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right)^2 \right] \right]$	$q_{DR}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_{DR}$ (adimensional)	DUBININ e RADUSHKEVICH (1947)
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F}$	$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ) $n_F$ (adimensional)	FREUNDLICH (1906)
<i>Harkins-Jura</i>	$q_{eq} = \left( \frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \ln C_{eq}} \right)^{1/2}$	$A_{HJ}$ (adimensional) $B_{HJ}$ (adimensional)	HARKINS e JURA (1944)
<i>Jovanovic - monocamada</i>	$q_{eq} = q_j \{ 1 - \exp(-K_j C_{eq}) \}$	$q_j$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_j$ (L mg <sup>-1</sup> )	JOVANOVIĆ (1969)
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_L K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$q_L$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	LANGMUIR (1918)
<i>Temkin</i>	$q_{eq} = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	$b_T$ (J mg <sup>-1</sup> ) $K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	TEMKIN e PYZHEV (1940)
Três parâmetros			
<i>Hill</i>	$q_{eq} = \frac{q_H C_{eq}^{n_H}}{K_H + C_{eq}^{n_H}}$	$q_H$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_H$ (L mg <sup>-1</sup> ) $n_H$ (adimensional)	HILL (1910)
<i>Jovanovic - multicamada</i>	$q_{eq} = q_j \{ 1 - \exp(-K_j C_{eq}) \} \exp(K_{ij} C_{eq})$	$q_j$ (mg g <sup>-1</sup> ) $K_j$ (L mg <sup>-1</sup> ) $K_{ij}$ (L mg <sup>-1</sup> )	JOVANOVIĆ (1969)
<i>Redlich-Peterson</i>	$q_{eq} = \frac{K_{RD1} C_{eq}}{1 + K_{RD2} C_{eq}^{RD}}$	$K_{RD1}$ (L g <sup>-1</sup> ) $K_{RD2}$ (L mg <sup>-1</sup> ) RD (adimensional)	REDLICH e PETERSON (1959)
<i>Sips</i>	$q_{eq} = \frac{K_S^S C_{eq}^S}{1 + K_S^S C_{eq}^S}$	$K_S$ (L g <sup>-1</sup> ) $K_{SS}$ (L mg <sup>-1</sup> ) S (adimensional)	SIPS (1948)
<i>Toth</i>	$q_{eq} = \frac{q_{To} C_{eq}}{(b_{To} + C_{eq})^{n_{To}}}$	$q_{To}$ (mg g <sup>-1</sup> ) $b_{To}$ (L mg <sup>-1</sup> ) $n_{To}$ (adimensional)	TOTH (1971)

onde R (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) é a constante dos gases ideais e T é a temperatura (K).

### Modelos de sorção

Modelos de sorção são geralmente utilizados para avaliar dados de sorção de umidade em sólidos, devido à grande importância em avaliar o teor de umidade em alimentos para prevenir perda de qualidade e aumento do custo de produção/armazenamento. Além disto, em alguns casos, os modelos de sorção de umidade apresentam isotermas do tipo II e podem apresentar histerese (item 2.3.2). Neste contexto, o CAVS/batch adsorption também fornece modelos comumente utilizados para avaliar dados de sorção de umidade.

Além disto, se o modelo de Harkins-Jura apresentar evidências de ser considerado como uma boa representação experimental de dados de equilíbrio, é recomendado avaliar estes dados com os modelos que seguem, devido ao tipo de isoterma. Dez modelos estão disponíveis e estão listados na TABELA 5.

TABELA 5 – MODELOS DISPONÍVEIS PARA AVALIAR ISOTERMAS DE UMIDADE NO CAVS/BATCH ADSORPTION.

Modelo	Equação	Referência
BET	$X_e = \frac{U_m \cdot c \cdot U_r}{(1 - U_r) \cdot (1 + (c - 1) \cdot U_r)}$ (31)	BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938)
Freundlich	$X_e = A \cdot U_r^B$ (32)	TOGRUL e ARSLAN (2007)
Halsey	$X_e = \left( \frac{-A}{T \cdot \log(U_r)} \right)^{1/B}$ (33)	HALSEY (1948)
Henderson	$X_e = \left( - \left( \frac{1}{T \cdot A} \right) \cdot \log(1 - U_r) \right)^{1/B}$ (34)	HENDERSON (1952)
Langmuir	$X_e = \frac{A \cdot B \cdot U_r}{1 + B \cdot U_r}$ (35)	LANGMUIR (1918)
Oswin	$X_e = A \cdot \left( \frac{U_r}{1 - U_r} \right)^B$ (36)	OSWIN (1946)
Smith	$X_e = A - B \cdot \log(1 - U_r)$ (37)	SMITH (1947)
GAB	$X_e = \frac{X_m \cdot A \cdot B \cdot U_r}{(1 - B \cdot U_r) \cdot (1 + (A - 1) \cdot B \cdot U_r)}$ (38)	BERG e BRUIN (1981)

NOTA:  $A$ ,  $B$  e  $c$  são parâmetros dos modelos (adimensional);  $U_r$  é a atividade de água,  $X_e$  é o conteúdo de umidade no equilíbrio ( $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{sólido seco}}$ ) e  $X_m$  é o conteúdo de umidade da monocamada ( $\text{kg}_{\text{água}} \text{kg}^{-1}_{\text{sólido seco}}$ ).

### Rotina de regressão

A rotina de regressão é realizada através da minimização das diferenças entre os valores calculados e experimentais, o erro médio absoluto (Equação 39), utilizando o algoritmo "fminsearch.m" do Matlab.

$$EM_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n |(X)_{exp} - (X)_{cal}|}{n} \quad (39)$$

O desvio dos parâmetros, em um determinado nível de significância, é estimado seguindo a metodologia descrita por GOMES et al. (2013). Dois critérios de convergência são adotados para determinar se o desvio dos parâmetros convergiu: uma para a matriz de correlação (Equação 40) e outro para o desvio de cada parâmetro (Equação 41).

$$\text{Correlation matrix} \leq |M_i - M_{i-1}| \quad (40)$$

$$\text{Fit parameter} \leq \frac{|X_{i-1} - X_i| - 0,05|X_{i-1} - X_i|}{X_i} \quad (41)$$

onde  $M_i$  é o somatório da matriz de correlação na iteração  $i$  e  $X_i$  é o valor calculado para o desvio de cada parâmetro na iteração  $i$ .

A incerteza da predição do modelo em um determinado nível de significância (região de confiança paramétrica) também é realizada seguindo a metodologia descrita por GOMES et al. (2013), mas as derivadas são obtidas numericamente utilizando diferenças finitas centrais com aproximação de segunda ordem.

Devido à concentração do adsorvato na fase sólida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) ser calculada a partir da concentração de adsorvato fase líquida no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) através do balanço de massa (Equação 42) e o gráfico das isotermas ser  $C_{eq} \times q_{eq}$ , não é possível obter valores de  $q_{eq}$  diferentes para um mesmo valor de  $C_{eq}$ , a não ser que se considere que a concentração na fase fluida não mude significativamente. Esse pressuposto é válido quando o *set up* experimental é concebido com quantidade de adsorvato em excesso na fase fluido, como ocorre em experimentos de sorção de umidade. Entretanto, em tratamento de efluentes, a concentração de adsorvato na fase fluida geralmente é muito pequena e qualquer alteração influencia na quantidade adsorvida.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (42)$$

Neste sentido, a estimação da variância do modelo é feita de duas maneiras: para quando existe replicações experimentais e para quando não existem replicações experimentais. Qual será utilizado irá depender do tipo de dados que o usuário tem em mãos. Contudo, replicações devem ser realizadas sempre que possível para maior robustez dos resultados.

## AValiação DO AJUSTE

### *Avaliação estatística*

Para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais, cada modelo é submetido a cinco testes estatísticos. Para que o modelo seja considerado como estatisticamente adequado para representar um conjunto de dados, o modelo deve passar em todos os cinco testes. Os testes são:

- Teste 1: o teste do coeficiente de correlação ( $r$ , Equação 43). Este teste verifica se o valor calculado de  $r$  com um valor pré-estabelecido. Geralmente se o valor de  $r$  é maior do que 0,90, o modelo é considerado satisfatório. Valores baixos de  $r$  podem indicar a presença de erros experimentais excessivos ou falta de ajuste.

$$r = \frac{\sum_i^n [(Y)_{exp} - \overline{(Y)_{exp}}] [(Y)_{cal} - \overline{(Y)_{cal}}]}{\sqrt{\left[ \sum_i^n ((Y)_{exp} - \overline{(Y)_{exp}})^2 \right] \left[ \sum_i^n ((Y)_{cal} - \overline{(Y)_{cal}})^2 \right]}} \quad (43)$$

onde  $(Y)_{exp}$  é o valor experimental do ponto  $i$ ,  $(Y)_{cal}$  é o valor calculado pelo modelo no ponto  $i$  e  $\overline{(Y)_{exp}}$  e  $\overline{(Y)_{cal}}$  são a média experimental e calculada, respectivamente.

- Teste 2: teste da média dos resíduos. Este teste verifica se os resíduos do modelo são iguais a zero utilizando um teste  $t$ , em um determinado nível de significância. As hipóteses são:

$H_0$ : a média dos resíduos é igual a zero;

$H_1$ : a média dos resíduos não é igual a zero.

Se o valor de  $t_{cal}$  (Equação 44) é maior do que o valor tabulado, não existem evidências para rejeitar a hipótese nula e os resíduos são considerados iguais a zero.

$$t_{cal} = \frac{|(Y)_{exp} - (Y)_{cal}| - \mu}{\sqrt{\sigma^2} / \sqrt{n}} \quad (44)$$

- Teste 3: O teste de normalidade dos resíduos. Este teste verifica se os resíduos de um modelo apresentam comportamento normal. As hipóteses são:

$H_0$ : os resíduos apresentam comportamento normal;

$H_1$ : os resíduos não apresentam comportamento normal.

Se o valor calculado de  $p$  é maior do que o valor de alfa, não existem evidências para rejeitar a hipótese nula e os resíduos são considerados com distribuição normal. Três testes de normalidade estão disponíveis, denominados Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors e Anderson-Darling. O teste de Lilliefors parece ser mais adequado para avaliar os resíduos de um modelo com poucos pontos experimentais, mas o pesquisador deve avaliar qual teste irá utilizar levando em consideração o *set up* experimental. Estes três testes são intrínsecos ao Matlab.

- Teste 4: Teste do desvio do parâmetro. Este teste verifica se o desvio estimado de um parâmetro é maior do que o valor estimado do próprio parâmetro.
- Teste 5: O teste do chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Este teste verifica se a regressão não linear foi significativa. As suposições são:

$H_0$ : A regressão não linear é significativa;

$H_1$ : a regressão não linear não é significativa.

Se o valor calculado para  $\chi^2$  (Equação 45) é maior do que o valor tabulado, não existem evidências para rejeitar a hipótese nula e a regressão é considerada como significativa.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[(Y)_{exp} - (Y)_{cal}]^2}{(Y)_{cal}} \quad (45)$$

Entretanto, determinar se um modelo é estatisticamente significativo para representar um conjunto de dados não seleciona o melhor modelo. Nas simulações realizadas durante o desenvolvimento da rotina, diversos modelos foram considerados estatisticamente significativos para um mesmo conjunto de dados, o que indicou a necessidade de utilizar funções de ranqueamento para determinar a melhor representação dos dados experimentais.

#### *Funções de ranqueamento*

Para determinar qual o modelo com maiores chances de ser a melhor representação experimental, o CAVS/batch adsorption disponibiliza critérios de informação. Três critérios de informação estão disponíveis, mas a literatura reporta que o critério de Akaike corrigido é uma função mais adequada para ranquear dados de adsorção (AKPA e UNUABONAH, 2011).

O critério de informação de Akaike (AIC) fornece uma medida relativa da informação perdida por um modelo quando comparado com o modelo real (dados experimentais). Este

critério fornece um modo versátil para identificar modelos estatísticos livres de ambiguidades inerentes à aplicação de testes de hipóteses convencionais (AKAIKE, 1974). O AIC possui como vantagens, quando comparado a outros critérios de informação como o critério Bayesiano, por exemplo, pelo fato de ter sido desenvolvido utilizando a teoria da verossimilhança, os conceitos entrópicos e a informação Kullback-Leibler, que fornece forte fundamentos estatísticos (BURNHAM e ANDERSON, 2004). Quando um modelo apresenta resíduos independentes com tendência normal (AKPA e UNUABONAH, 2011), o AIC pode ser representado como na Equação 46.

$$AIC = n \log(\sigma^2) + 2K \quad (46)$$

onde  $n$  é o número de dados experimentais,  $K$  é o número de parâmetros do modelo e  $\sigma^2$  é a variância estimada do modelo.

Uma correção de segunda ordem foi proposta para evitar problemas quando a relação entre o número de parâmetros é relativamente maior do que o número de pontos experimentais ( $n/K < 40$ ) (BURNHAM e ANDERSON, 2004). O critério de informação de Akaike corrigido (AICc) pode ser representado como na Equação 47.

$$AIC_C = n \ln(\sigma^2) + 2K + \frac{2K(K-1)}{n-K-1} \quad (47)$$

Outro critério utilizado é o critério de informação Bayesiano (BIC). Este critério pode ser representado como na Equação 48.

$$BIC = n \ln(\sigma^2) + k \ln(n) \quad (48)$$

Dentro de um conjunto de modelos, o melhor modelo é aquele que apresenta menor valor calculado do critério de informação. Entretanto, duas coisas devem ser apontadas: primeiro, o valor do critério de informação sozinho é inútil, o que significa que este tipo de função deve ser utilizado para comparar dois ou mais modelos. Segundo, como apontado por BURNHAM e ANDERSON (2004), uma nova escala deve ser calculada para avaliar corretamente o melhor modelo. A nova escala é representada pela Equação 49.

Esta transformação permite uma interpretação significativa sem problemas relacionados com constantes desconhecidas de um modelo e com o tamanho amostral (BURNHAM e ANDERSON, 2004). Quanto maior o valor de  $\Delta_i$ , menores a chance do

modelo ser considerado uma boa representação dos dados experimentais. Modelo com  $\Delta_i \leq 2$  possuem boas evidências; modelos com  $4 \leq \Delta_i \leq 7$  possuem poucas evidências e; modelos com  $\Delta_i > 10$  possuem essencialmente nenhuma evidência para ser considerado como a melhor representação experimental (BURNHAM e ANDERSON, 2004). O CAVS/batch adsorption não calcula o valor de  $\Delta_i$ , mas é muito simples seu cálculo utilizando a Equação 49.

$$\Delta_i = IC_i - IC_{min} \quad (49)$$

onde  $IC_i$  é o valor do critério de informação calculado para o modelo  $i$  e  $IC_{min}$  é o critério de informação calculado para o modelo com o menor valor de  $IC$ .

Através de uma combinação entre a avaliação estatística do ajuste seguido do ranqueamento dos modelos, o CAVS/batch adsorption fornece um modo simples de determinar o modelo que melhor representa os dados experimentais.

#### *Outras funções de erro*

Além do chi-quadrado, coeficiente de correlação e o erro médio absoluto, outras sete funções de erro geralmente utilizadas para avaliar o ajuste são calculadas e reportadas nos resultados. Estas funções estão apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 – FUNÇÕES DE ERRO CALCULADAS PARA AVALIAR O AJUSTE UTILIZANDO O CAVS/BATCH ADSORPTION.

Função de erro	Equação	Referência
	$R^2$	
Coeficiente de determinação	$= \frac{\sum_i^n ((Y)_{cal} - \overline{(Y)_{exp}})^2}{\sum_i^n ((Y)_{cal} - \overline{(Y)_{exp}})^2 + \sum_i^n ((Y)_{cal} - (Y)_{exp})^2} \quad (4.45)$	TAN e HAMEED (2017)
Coeficiente de determinação ajustado	$R^2_{adjusted} = 1 - \frac{n-1}{n-(K-1)} (1 - R^2) \quad (4.46)$	TAN e HAMEED (2017)
Soma dos quadrados dos erros	$SQE = \sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2 \quad (4.47)$	SLIMANI et al. (2014)
Raiz quadrada do erro médio	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2} \quad (4.48)$	TAN e HAMEED (2017)
Média da soma dos quadrados dos erros	$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n ((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2}{n} \quad (4.49)$	TAN e HAMEED (2017)
Porcentagem do desvio padrão de Marquardt	$Marquardt(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{(Y)_{exp} - (Y)_{cal}}{(Y)_{exp}} \right)^2}{n-K}} \quad (4.50)$	SINGH, SRIVASTAVA e MALL (2009)
Função de erro fracionário híbrido	$HYBRID = \frac{100}{n-K} \sum_{i=1}^n \left( \frac{((Y)_{exp} - (Y)_{cal})^2}{(Y)_{exp}} \right) \quad (4.51)$	SLIMANI et al. (2014)

## DOWNLOAD

O programa pode ser baixado gratuitamente em <http://www.posalim.ufpr.br/CAVS/CAVS.htm>. O arquivo CAVS.rar contém: o arquivo principal (CAVS.exe), readme.txt, default\_icon.ico e splash.png. O arquivo worksheets.rar contém um conjunto de planilhas para cada passo utilizado no programa. O arquivo MyAppInstaller\_web.exe que contém as funções do Matlab necessárias para o CAVS/batch adsorption funcionar corretamente. O uso das planilhas não é necessário, porém é recomendado devido ao nome das abas e do número e da posição das colunas em cada aba.

Para rodar o CAVS/batch adsorption é necessário instalar o aplicativo MyAppInstaller\_web.exe (aproximadamente 1 GB). É recomendado colocar todos os arquivos em um mesmo diretório para evitar problemas na hora de ler os dados e gravar os resultados na planilha do Excel. A primeira vez que o programa for aberto possivelmente será lenta. Informações detalhadas de como instalar e utilizar o programa são fornecidas em um canal no YouTube: [https://www.youtube.com/channel/UCyby\\_B-VvUBJRcb\\_TF311wA/videos](https://www.youtube.com/channel/UCyby_B-VvUBJRcb_TF311wA/videos).

## UTILIZANDO O CAVS/BATCH ADSORPTION

A primeira janela apresenta três botões (FIGURA 1). O botão "About" abre uma janela que contém algumas informações sobre o programa, como a versão, autores, publicações relacionadas, dentre outros. O botão "Adsorption Kinetics" abre uma janela que leva para a análise de dados cinéticos de adsorção; e o botão "Adsorption Equilibrium" abre uma janela que leva a análise dos dados de equilíbrio.

FIGURA 1 - JANELA PRINCIPAL DO CAVS/batch adsorption.

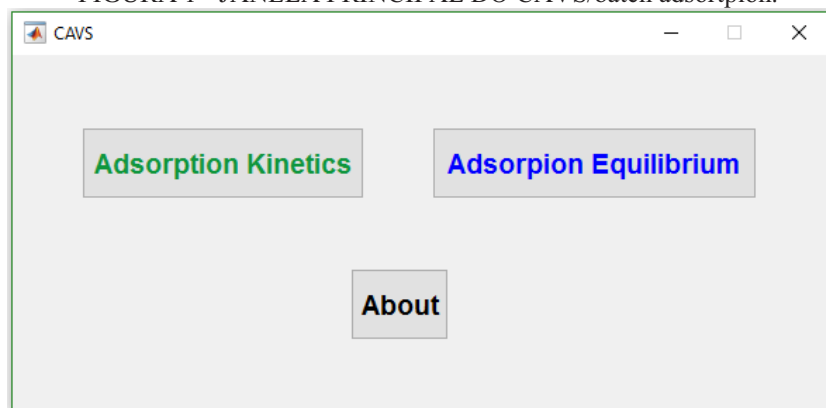




TABELA 7 - NOMES DAS ABAS E DAS PROPRIEDADES NECESSÁRIAS PARA A PLANILHA QUE SERÁ CARREGADA COM OS DADOS EXPERIMENTAIS EM CADA BOTÃO DO CAVS/batch adsorption.

Botão	Planilha	Nome das abas	Propriedades
Evaluation of kinetic for data with replications	01_ Worksheet	"time" "qt"	Time and Temperature (°C) qt
Reaction model for data with replications	02_ Worksheet	"time" "qt"	Time and Temperature (°C) qt
Diffusion model for data with replications	03_ Worksheet	"time" "qt"	Time, Temperature (°C) and radius qt
Models for desorption data with replications	04_ Worksheet	"time" "qt"	Time and Temperature (°C) qt
Evaluation of kinetic for data without replications	05_ Worksheet	"data"	Time, qt and Temperature (°C)
Reaction model for data without replications	06_ Worksheet	"data"	Time, qt and Temperature (°C)
Diffusion model for data without replications	07_ Worksheet	"data"	Time, qt, Temperature (°C) and radius
Models for desorption data without replications	08_ Worksheet	"data"	Time, qt and Temperature (°C)
Evaluation of equilibrium data with replications	09_ Worksheet	"Ceq" "qeq"	Ceq qeq
Equilibrium models for data with replications	10_ Worksheet	"Ceq" "qeq"	Ceq and Temperature (°C) qeq
Water sorption models for data with replications	11_ Worksheet	"Ur" "Xe"	Ur and Temperature (°C) Xe
Equilibrium models for data without replications	12_ Worksheet	"data"	Ceq, qeq and Temperature (C)
Water sorption models for data without replications	13_ Worksheet	"data"	Ur, Xe and Temperature (°C)

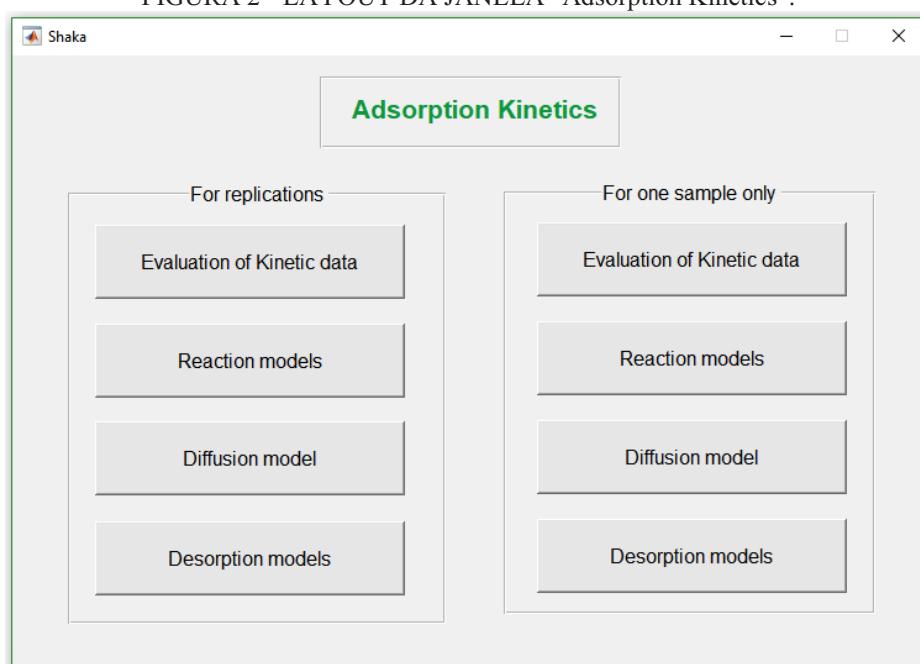
Todos os dados experimentais são carregados através de planilhas de Excel (somente arquivos ".xlsx"). Cada conjunto de funções precisa de um nome específico com conteúdo distinto. A TABELA 7 apresenta as especificações para cada local.

A seguir um breve resumo é apresentado de como utilizar o programa. O grupo com replicações é utilizado para apresentar o ajuste cinético e o grupo sem replicações é utilizado para avaliar os dados de equilíbrio. Entretanto, os passos são similares na maioria dos casos. Além disto, alguns tutoriais foram feitos e estão disponíveis no endereço anteriormente citado. Embora alguns dos dados que são utilizados para ajustar os dados aqui tenham sido obtidos experimentalmente para o desenvolvimento desta tese, em diversos momentos eles foram alterados e são utilizados apenas como exemplos. A alteração nos dados ocorreu para demonstrar algumas questões importantes relacionadas ao programa.

## BOTÃO "ADSORPTION KINETICS"

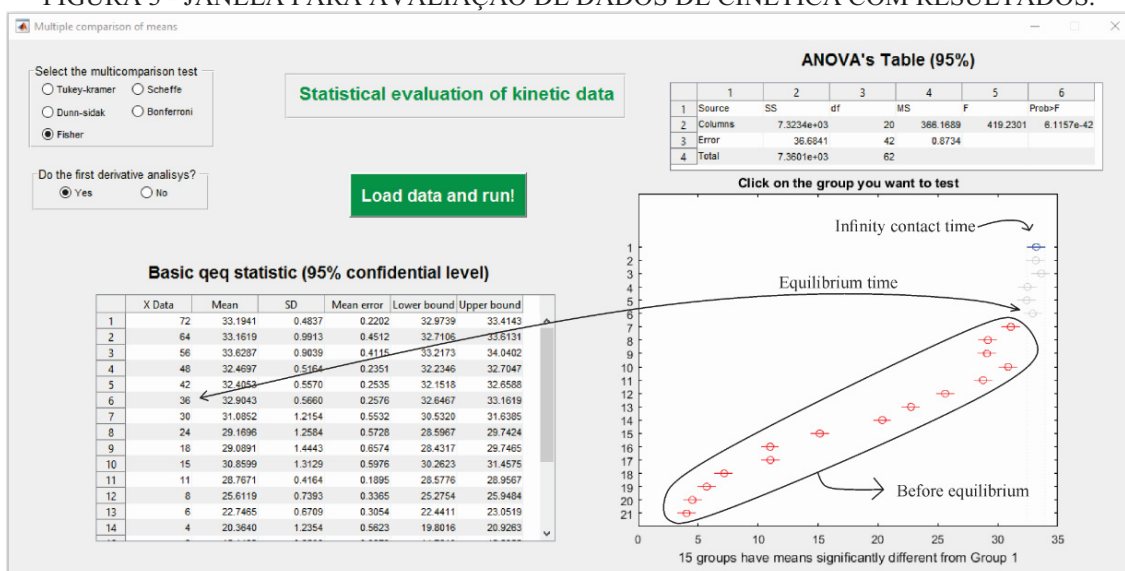
Nesta janela existem dois conjuntos de botões: *i)* "For replications" e *ii)* "For one sample only" (FIGURA 2). O primeiro conjunto permite maiores inferências estatísticas devido às replicações. O uso do segundo conjunto de botões é recomendado apenas quando não existem replicações experimentais ou as replicações verdadeiras não são possíveis de serem obtidas.

FIGURA 2 - LAYOUT DA JANELA "Adsorption Kinetics".



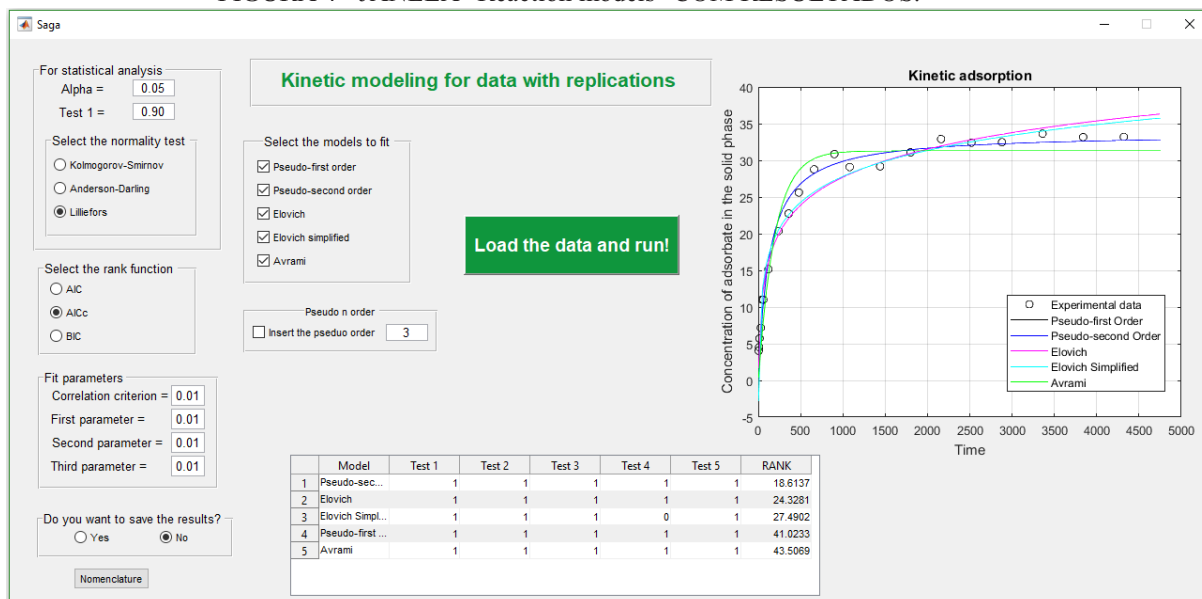
Em "Evaluation of Kinetic data" (For replications) é possível avaliar se o equilíbrio cinético foi atingido. A FIGURA 3 mostra como interpretar os resultados para verificar se a cinética de adsorção atingiu o equilíbrio cinético, seguindo a metodologia descrita no item 5.3.1. Como pode ser observado, o teste de ANOVA indicou que pelo menos uma das médias é diferente das demais (5% de significância). O teste de comparação múltipla de Fischer indicou que o equilíbrio foi atingido no sexto ponto experimental avaliado (último círculo em cinza). O sexto ponto experimental corresponde ao tempo de 36 horas de contato. Para obter esta conformação, os dados experimentais foram alocados na planilha do Excel na ordem decrescente, ou seja, o tempo de contato infinito corresponde ao círculo em preto.

FIGURA 3 - JANELA PARA AVALIAÇÃO DE DADOS DE CINÉTICA COM RESULTADOS.



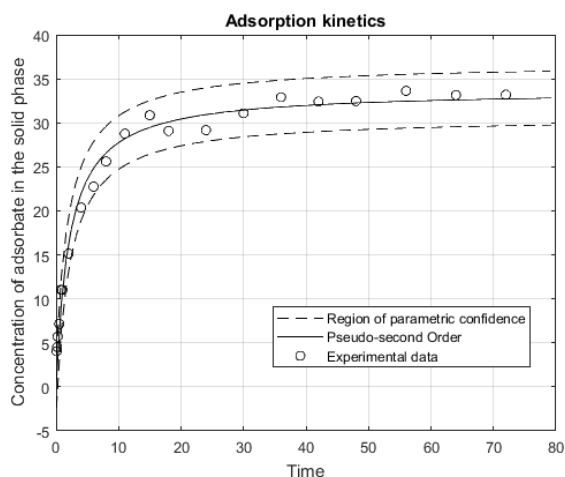
A modelagem cinética pode ser realizada em "Reaction models" e/ou "Diffusion models". A FIGURA 4 apresenta os resultados obtidos utilizando os modelos e reação. Como pode ser visto, o modelo que provavelmente melhor representa os dados experimentais é o modelo Pseudo segunda-ordem, que foi considerado estatisticamente satisfatório e apresentou o menor valor da função de ranqueamento.

FIGURA 4 - JANELA "Reaction models" COM RESULTADOS.



A FIGURA 5 apresenta os dados experimentais ajustado ao modelo Pseudo segunda-ordem juntamente com a região de confiança paramétrica. Para cada modelo selecionado, será gerado um respectivo gráfico.

FIGURA 5 - DADOS EXPERIMENTAIS AJUSTADOS AO MODELO QUE PROVAVELMENTE É A MELHOR REPRESENTAÇÃO EXPERIMENTAL.



Além dos resultados visuais apresentados na FIGURA 4 e 5, todos os resultados são salvos na mesma planilha na qual os dados experimentais foram carregados (FIGURA 6).

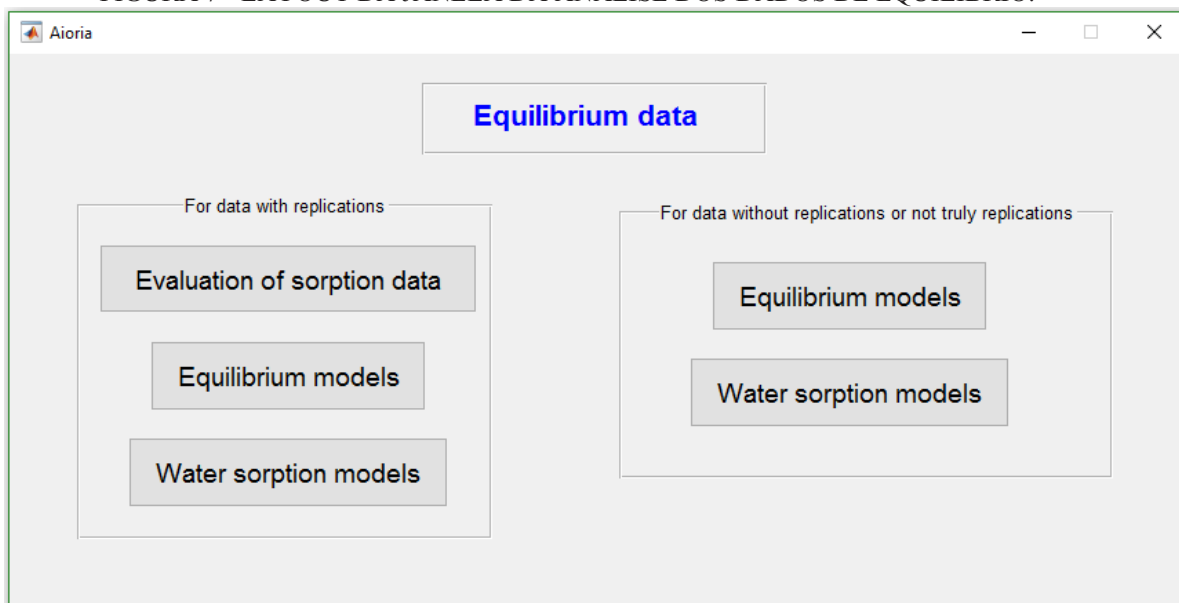
FIGURA 6 - RESULTADOS CALCULADOS PARA O MODELO PSEUDO SEGUNDA-ORDEM SALVOS NO ARQUIVO DE EXCEL.

	A	B	C	D
1	Pseudo-first order	DATA		
2	Test 01	1		
3	Test 02	1		
4	Test 03	1		
5	Normality p-value	0,438518814		
6	Test 04	1		
7	Test 05	1		
8	Tabulated Chi-square	10,85081139		
9	Chi-square	0,142030897		
10	Mean absolute error	2,131709121		
11	Correlation coefficient	0,985982048		
12	Determination coefficient	0,972160598		
13	Adjusted Determination coefficient	0,969067331		
14	SQE	121,1407637		
15	RMSE	2,401792621		
16	RSS	5,768607796		
17	Marquardt(%)	2,202271096		
18	HYBRID	0,808925618		
19	Akaike information criterion	7,504861536		
20	Corrected Akaike information criterion	8,171528203		
21	Bayesian information criterion	9,593906412		
22	q1	31,29142519 +/-	0,40648	
23	k1	0,307128791 +/-	0,01541	
24	correlation between q1 and k1	-0,36545034		
25	Number of iterations	2		
26	Absolute difference in last iteration - First p	0,000477543		
27	Stop criterion for the first parameter deviat	0,01		
28	Error deviation for the first parameter deviat	0,001116095		
29	Absolute difference in last iteration - Secon	7,58126E-05		
30	Stop criterion for the second parameter dev	0,01		
31	Error deviation for the second parameter dev	0,004673325		
32	Absolute difference in last iteration - Correl	0,004935507		
33	Stop criterion for the Correlation matrix	0,01		
34				
	time	qt	Results_PFO	Plot_PFO
	Pronto		Tests and Rank	

## BOTÃO "ADSORPTION EQUILIBRIUM"

Nesta janela está disponível para avaliar se o adsorvente atingiu a saturação, ajustar modelos de equilíbrio e modelos de umidade (FIGURA 7).

FIGURA 7 - LAYOUT DA JANELA DA ANÁLISE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO.



A FIGURA 8 apresenta os resultados obtidos utilizando o CAVS/batch adsorption para ajustar modelos de equilíbrio utilizando a conjunto sem replicações verdadeiras. Entre os modelos selecionados, o modelo de Freundlich apresentou regressão significativa e foi considerado como a melhor representação dos dados experimentais utilizando o ranqueamento de AICc. Esta figura também mostra que o modelo de Jovanovic-multilayer foi ranqueado como o pior modelo. Contudo, os modelos de Temkin, Langmuir e Redlich-Peterson não passaram no Teste 4. Por este motivo, estes modelos não são considerados como estatisticamente plausíveis de representaram o conjunto de dados.

Quando um modelo falha no Teste 4, algumas perturbações podem aparecer na região de confiança paramétrica. Está região deve apresentar formato suave como pode ser observado na FIGURA 6. As alterações na região de confiança paramétrica podem aparecer de diversas formas, alguns exemplos delas estão apresentadas na FIGURA 9: um pequeno desvio FIGURA 9a; a região de confiança paramétrica não ser plotada FIGURA 9b; sem mudança aparente FIGURA 9c ou; uma perturbação drástica no formato da região de confiança paramétrica FIGURA 9d.

FIGURA 8 - JANELA "Equilibrium Models" COM RESULTADOS.

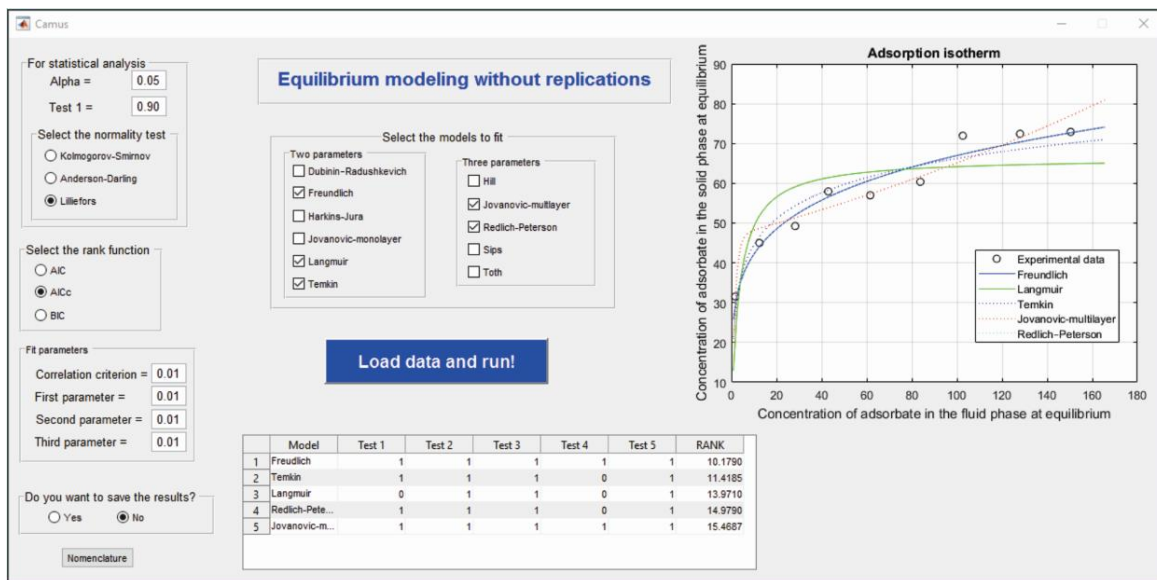
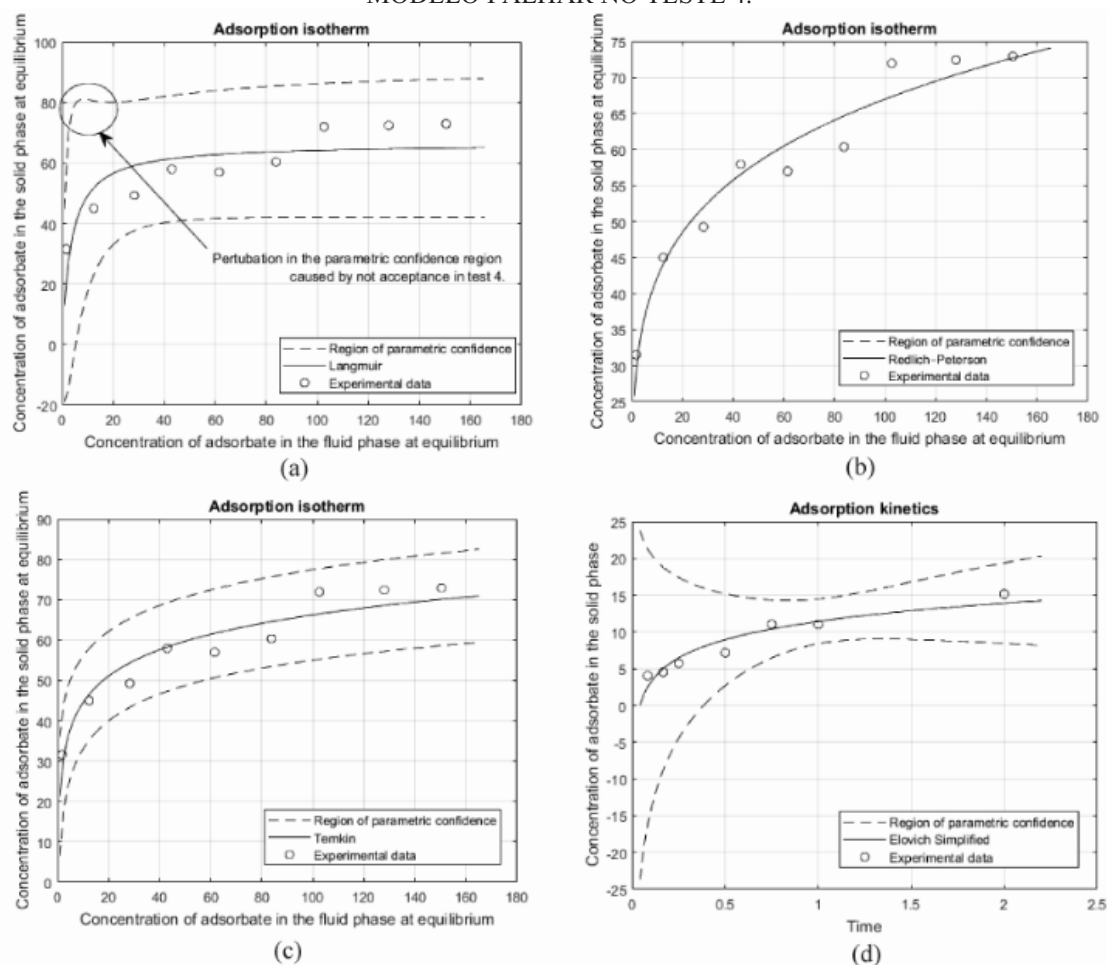
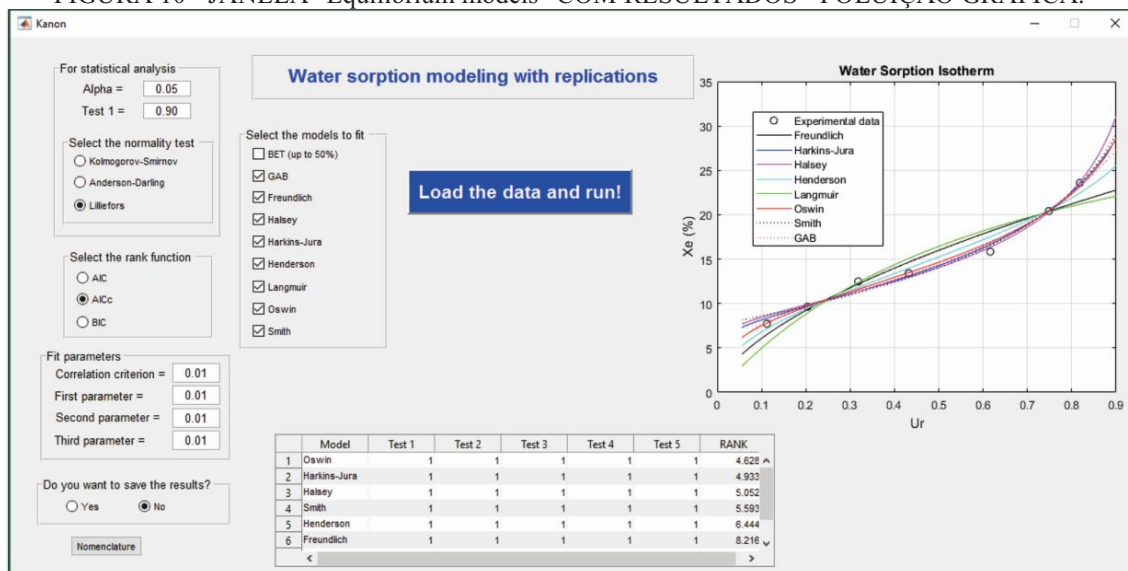


FIGURA 9 - ALTERAÇÕES NA REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA DEVIDO AO MODELO FALHAR NO TESTE 4.



A FIGURA 10, apresenta os modelos de sorção de umidade ajustados em oito modelos (conjunto de dados com replicações).

FIGURA 10 - JANELA "Equilibrium models" COM RESULTADOS - POLUIÇÃO GRÁFICA.

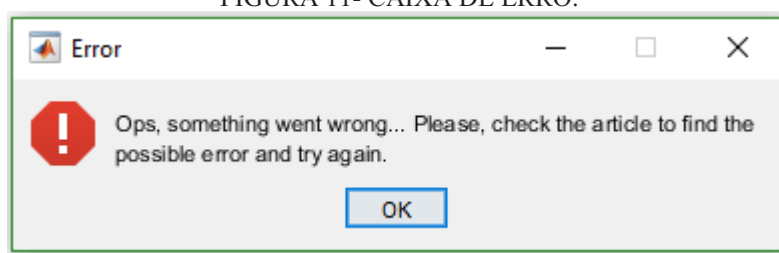


Como pode ser observado, dentre todos os modelos utilizados, o modelo de Oswin foi considerado a melhor representação dos dados experimentais. Entretanto, como oito modelos foram selecionados, o gráfico gerado é poluído e as observações visuais ficam comprometidas. Neste contexto, não é recomendado ajustar todos os modelos disponíveis. O pesquisador deve utilizar aqueles que fazem premissas relacionadas com o sistema adsorvato-adsorvente.

## PROBLEMAS

Em alguns casos, o CAVS/batch adsorption não irá ajustar um ou mais modelos, o que pode ocorrer por diversos motivos. Uma caixa de aviso irá aparecer sempre que algo não funcionar corretamente (FIGURA 11).

FIGURA 11- CAIXA DE ERRO.



Após instalar o pacote de dados do Matlab e checar se os dados experimentais estão corretamente calculados, os principais problemas detectados que podem causar algum erro estão listados abaixo.

- Confira se o número de colunas em uma aba confere com o número de abas nas outras abas (com exceção da temperatura e raio de partícula);
- Confira se a planilha possui abas com nomes corretos;
- Confira se a planilha está no mesmo diretório que o arquivo principal do CAVS/batch adsorption.
- Confira se o critério de parada não está muito baixo;
- Verifique se o Matlab possui tabelas de nível de confiança que esta sendo utilizado. É altamente recomendável utilizar  $\alpha = 5\%$ ;
- Verifique se está utilizando pontos ao invés de virgulas nas janelas do programa.
- Troque a unidade dos dados;



- Confira se pelo menos um modelo foi selecionado antes de carregar os dados;
- Confira se a planilha que contém os dados está fechada antes de carregar os dados;
- Tente fechar e abrir o programa novamente.

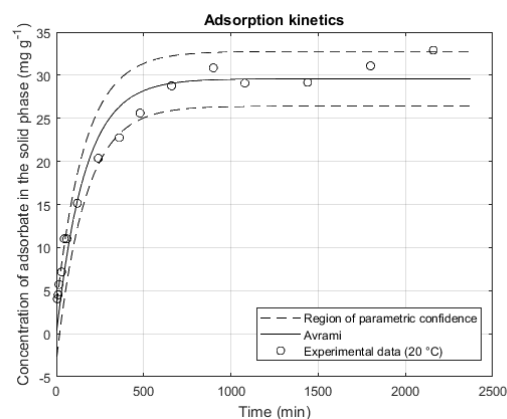
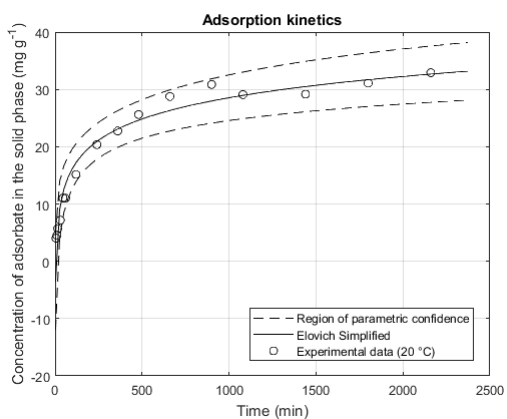
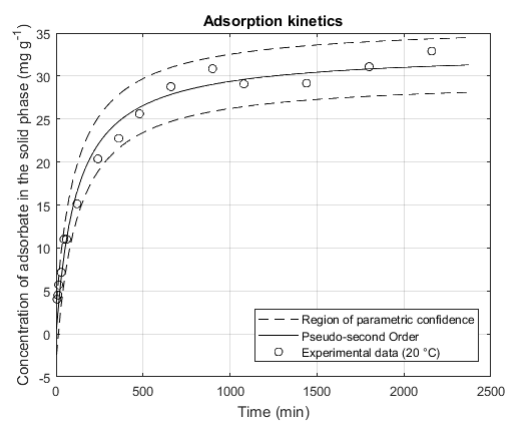
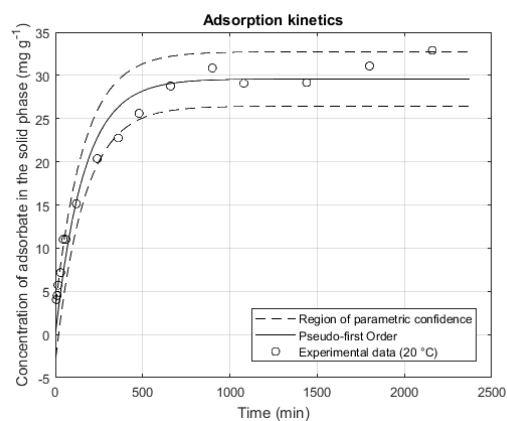
Em alguns casos, algum modelo específico não irá ajustar os dados utilizando o CAVS/batch adsorption. Isto pode significar que o modelo não representa os dados experimentais. Entretanto, isto também pode significar que os métodos utilizados pelo programa para ajustar aquele modelo não são adequados para aquele conjunto de dados. Se muitos modelos forem selecionados e o programa não ajustar algum modelo, o programa irá parar automaticamente.

Contudo, se mesmo após checar os problemas listados o usuário ainda tiver problema em realizar a regressão, entre em contato por e-mail ou por alguma das redes sociais do CAVS/batch adsorption.

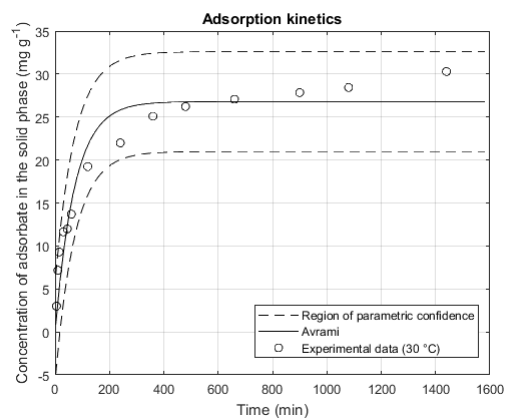
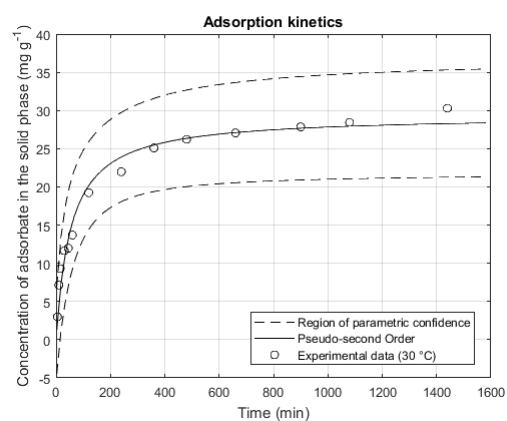
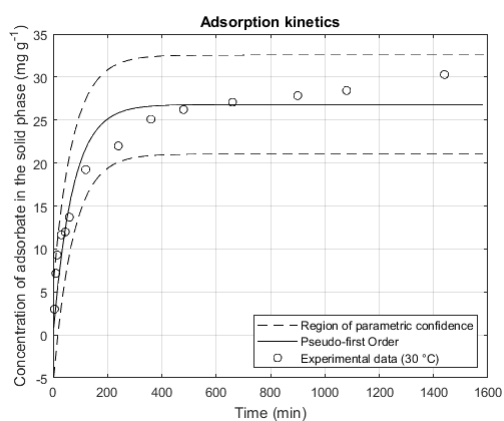
Considera-se a possibilidade de obter um programa similar a este para o ajuste de modelos teóricos aos dados de leito fixo em um momento futuro.

## APÊNDICE 6 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA (95% DE CONFIANÇA) DOS MODELOS CINÉTICOS PARA AS TEMPERATURAS DE 20, 30 E 40 °C.

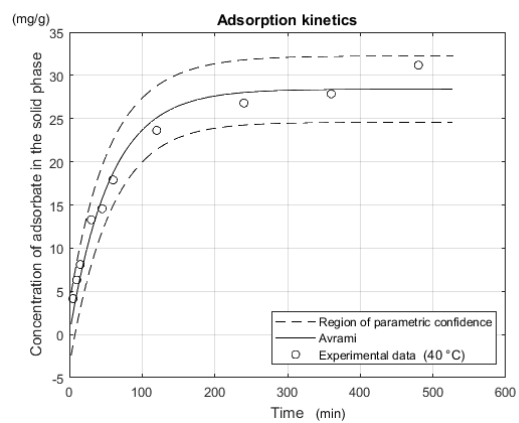
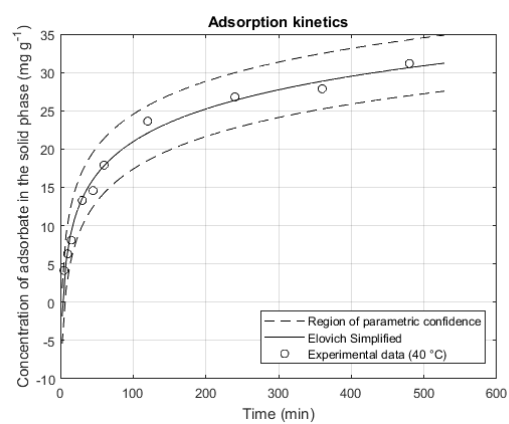
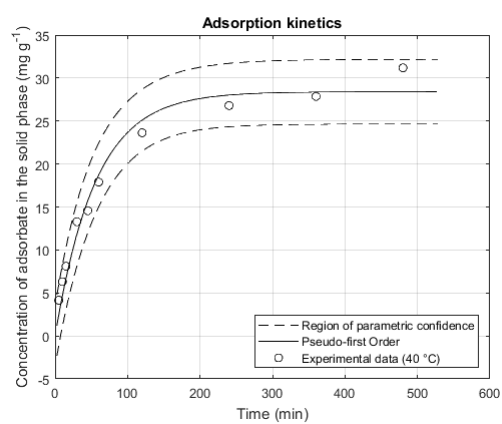
**20 °C**



30 °C

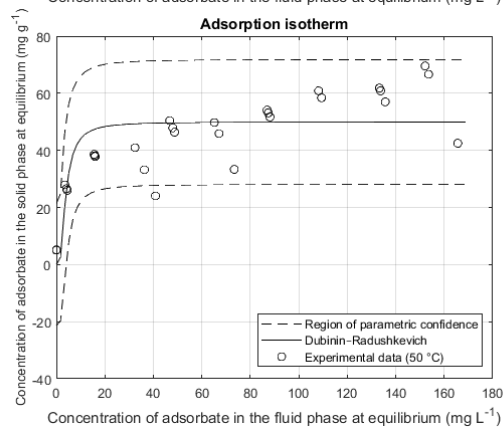
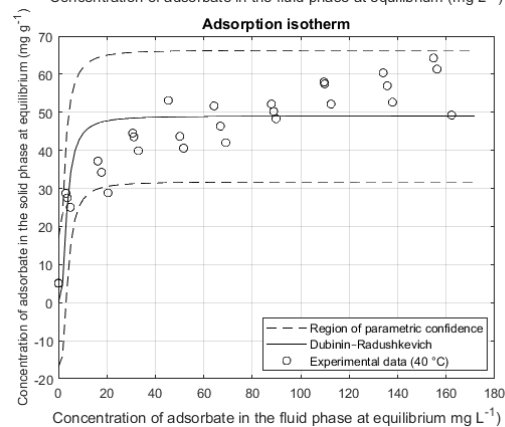
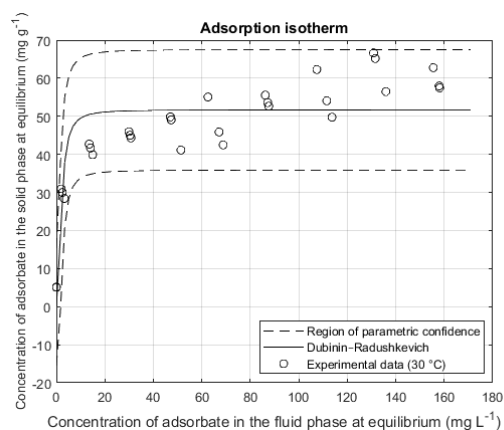
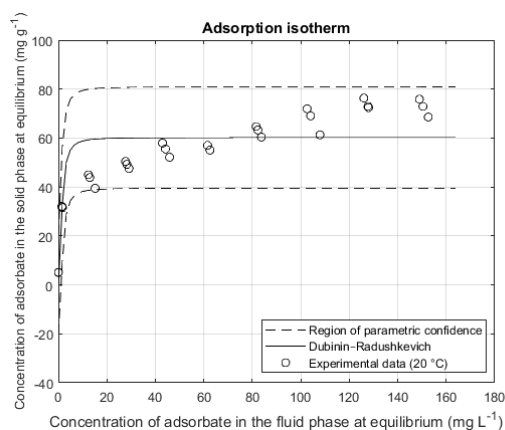


40 °C

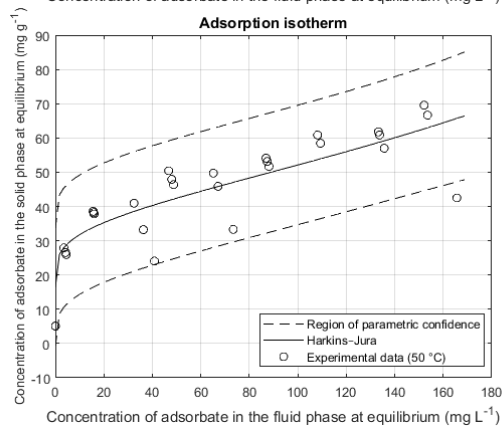
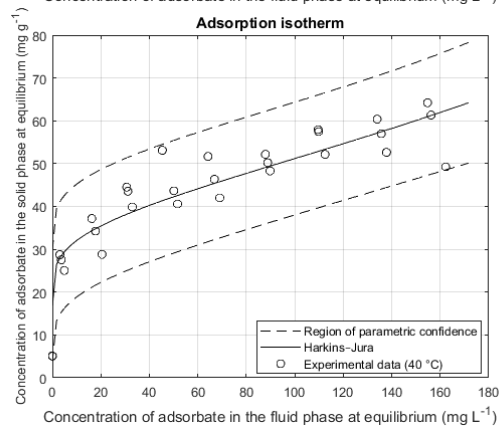
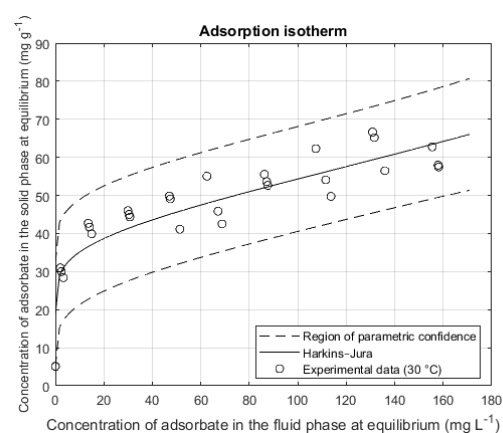
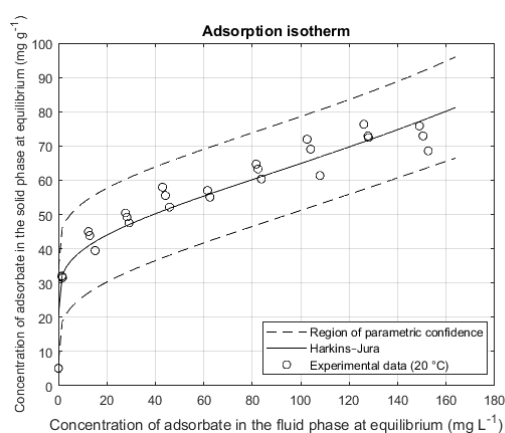


**APÊNDICE 7 – REGIÃO DE CONFIANÇA PARAMÉTRICA (95% DE  
CONFIANÇA) DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO PARA AS TEMPERATURAS  
DE 20, 30, 40 E 50 °C.**

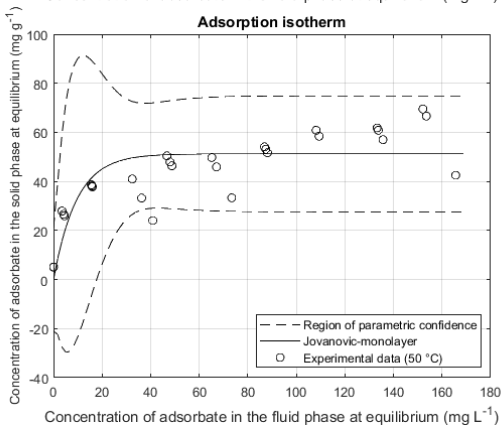
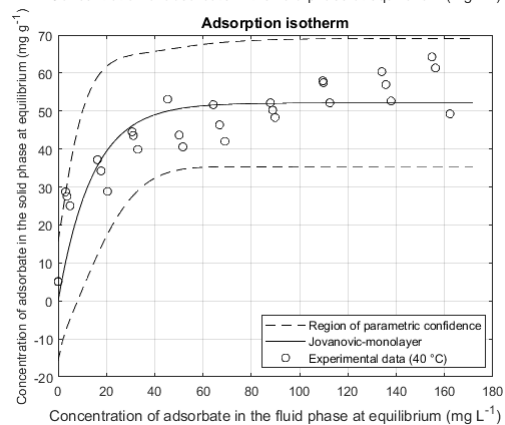
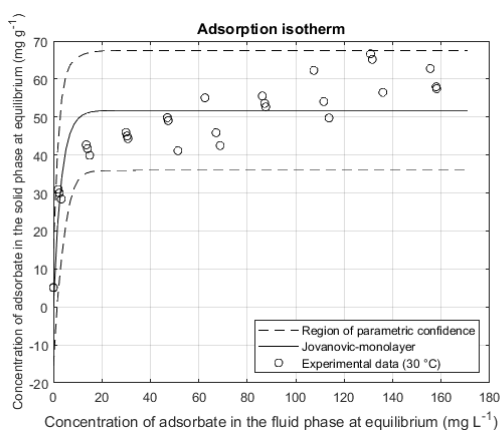
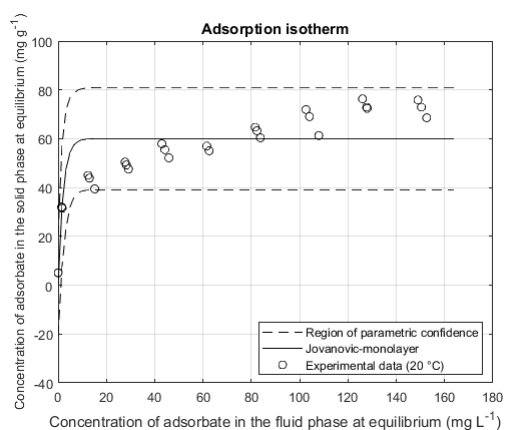
**Modelo de Dubinin-Radushkevich**



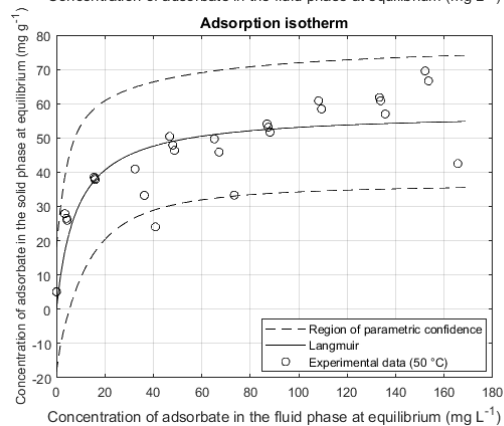
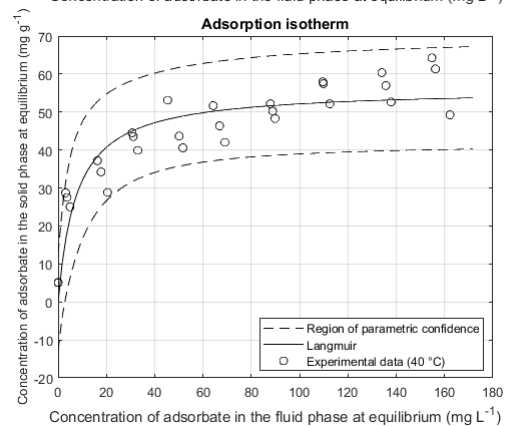
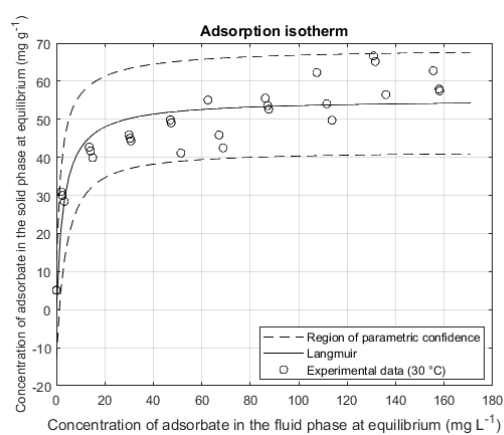
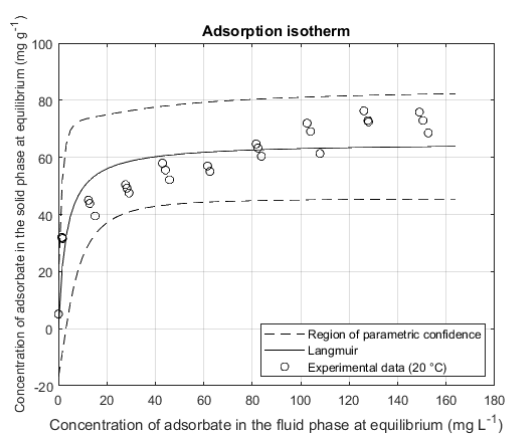
## Modelo de Harkins-Jura



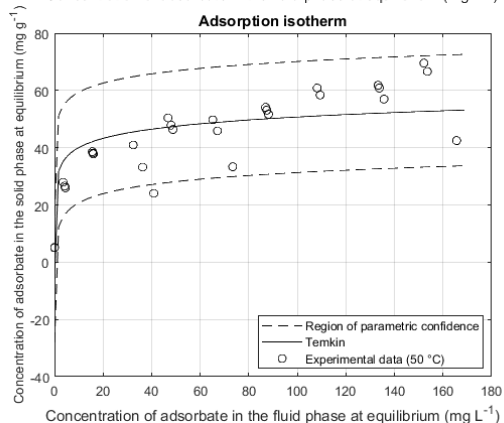
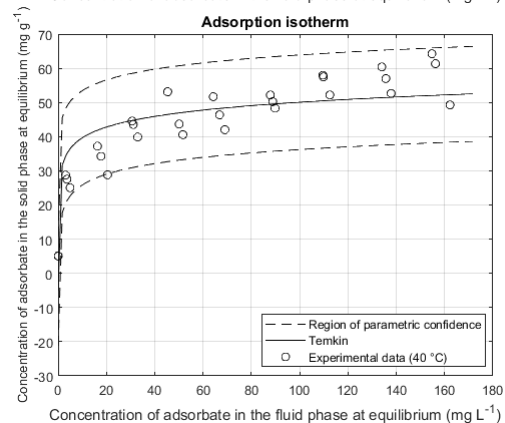
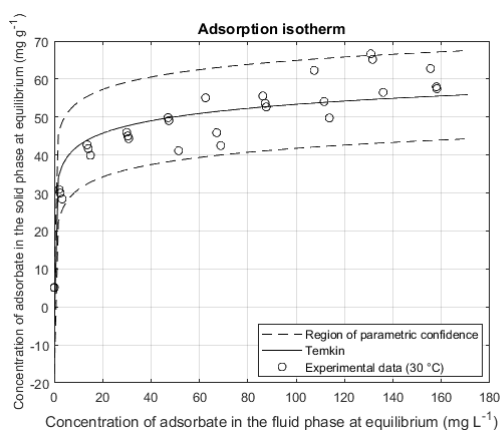
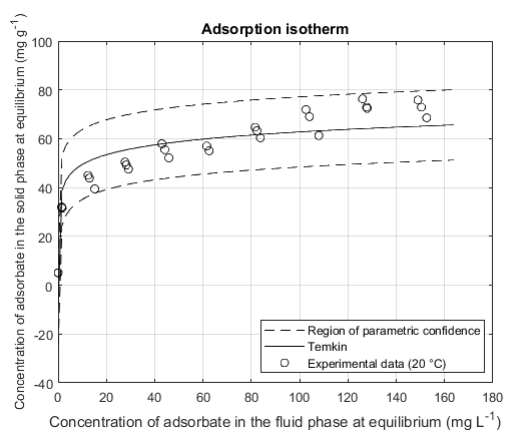
## Modelo de Jovanovic-monocamada



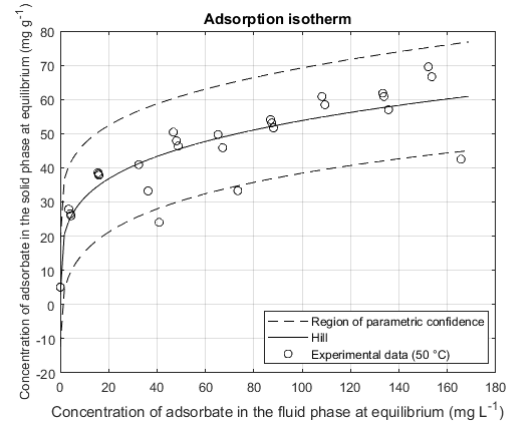
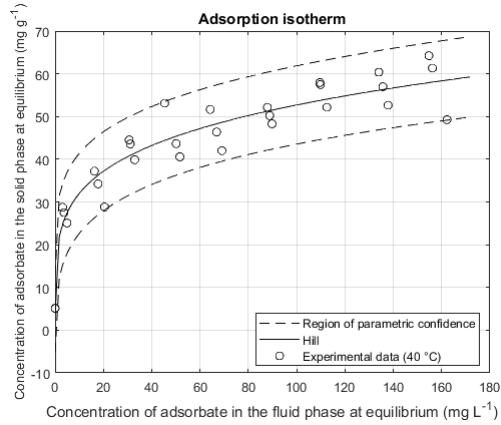
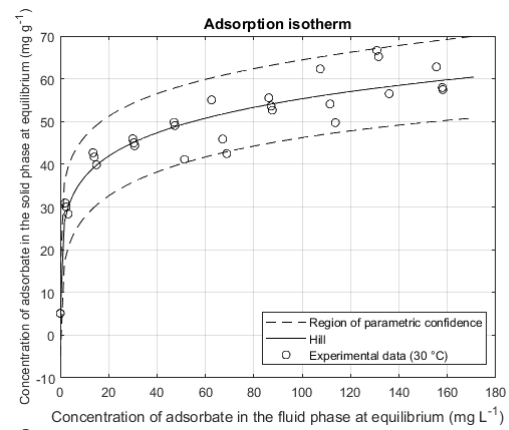
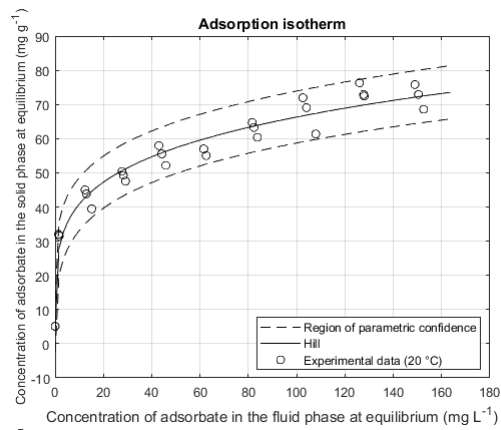
## Modelo de Langmuir



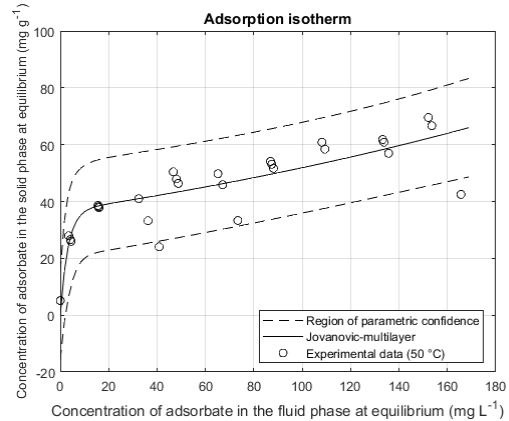
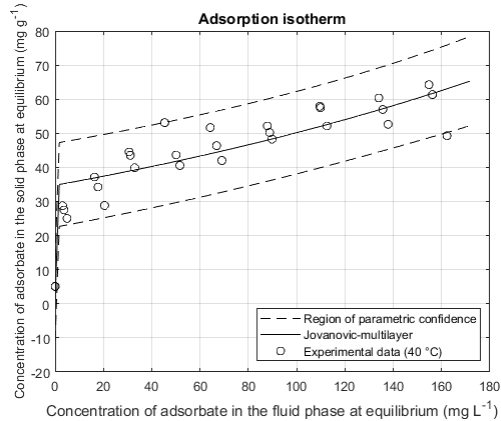
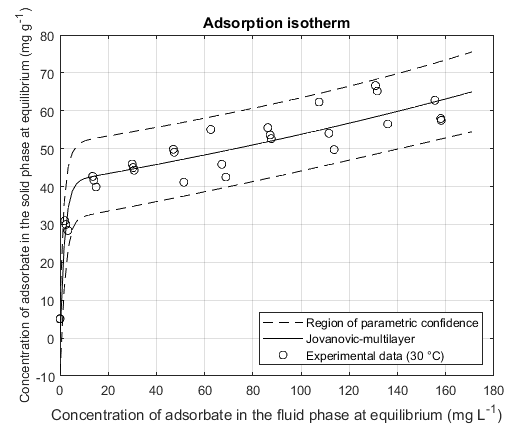
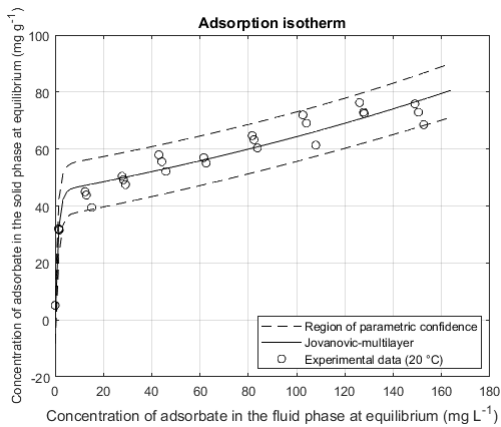
## Modelo de Temkin



## Modelo de Hill

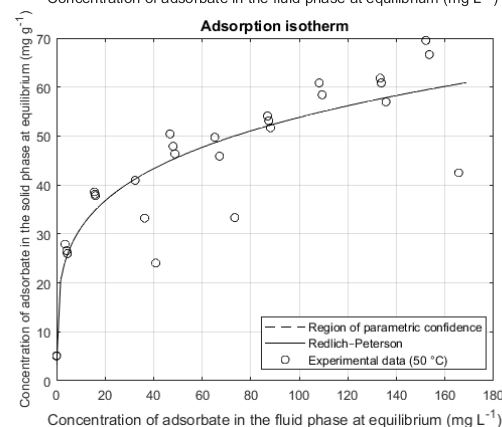
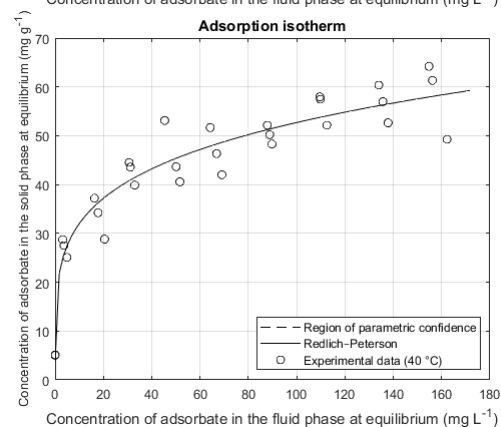
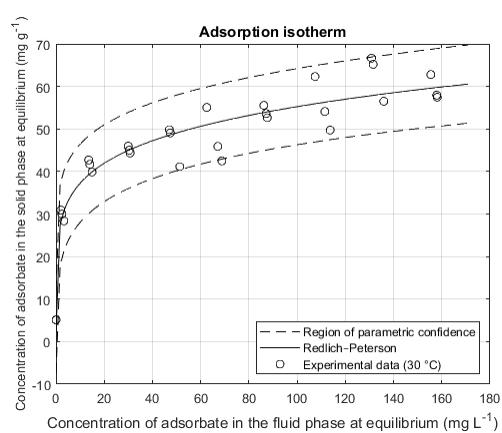
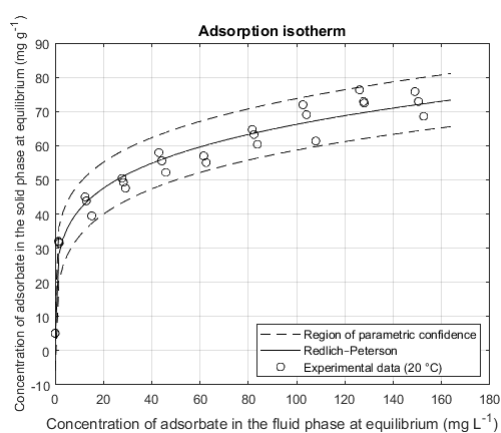


## Modelo de Jovanovic-multicamadas

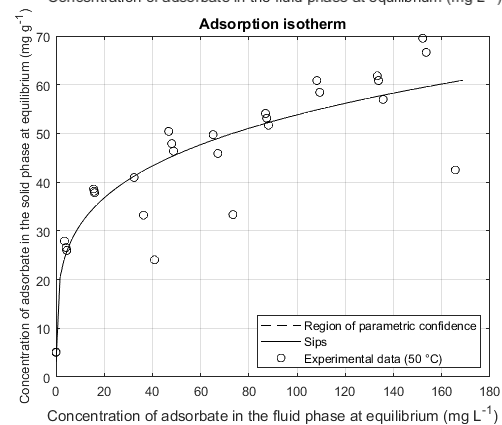
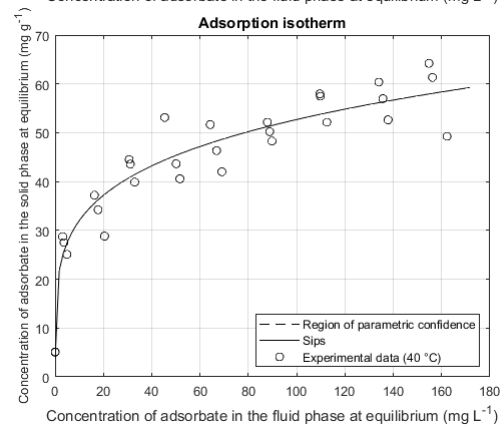
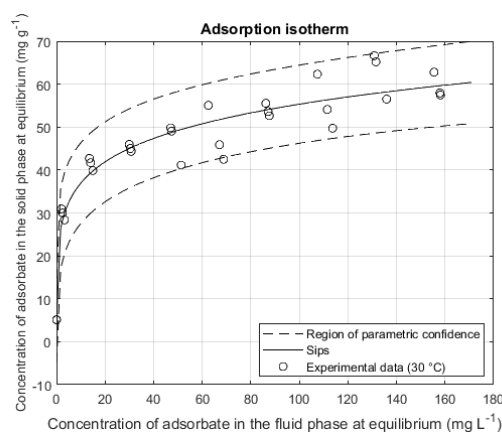
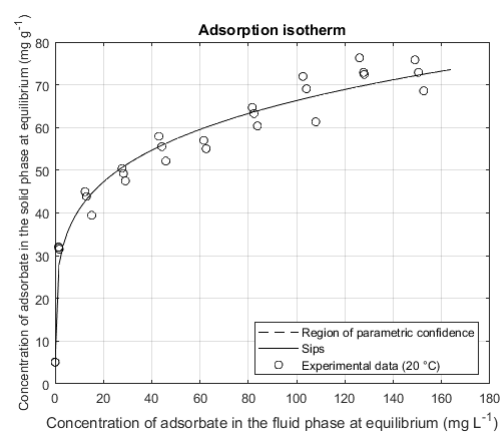




## Modelo de Redlich-Peterson



## Modelo de Sips



## Modelo de Toth

